Oberlin C.

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von zwei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.20, Beilagen mit Goldmark 40.— für je Tausend berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den

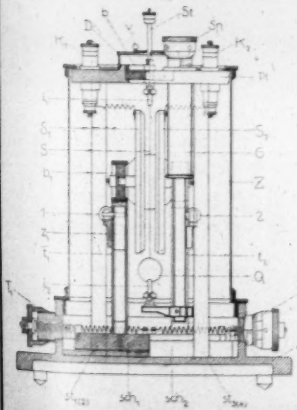
Verlag von **S. Hirzel** in Leipzig, Königstraße 2.

No. 3. Leipzig, 1. Februar 1924. 25. Jahrgang.

No. 655. Printed in Germany.

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn,

München.



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form).

C. W. Lutz, Physik. Zeitschrift, 24. Jahrgang. 1923. Seite 166—170.

Katalog 30, Spezialliste No. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste No. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Mit einer Beilage der Akademischen Verlagsgesellschaft in Leipzig, betreffend: Handbuch der Radiologie.

Induktorium

Patent Klingelfuß

mit eingebauter Meßspule und eingeschaltetem Sklerometer und Milliampèremeter. Beide Instrumente sind spannungslos gegen Erde und können in beliebiger Entfernung vom Induktorium und der Röntgenröhre aufgestellt werden.

Fr. Klingelfuß & Co. Basel.

Carl Schleicher & Schüll

Düren, Rheinland

Schutz-Marke Skizzir- Profil- Papier.

empfehlen

Millimeter-Zeichen- u. Pause-Papiere in Rollen, Bogen u. Blocks in unübertroffener Herstellung.

Koordinaten, Logarithmen-, Sinus- u. Windrosenpapiere.

Blätter für Registrierapparate aller Art.

Allerbeste: Zeichen-, Pause-, durchsichtige Entwurf-Papiere, Pauseleinwand.

Muster auf Anfrage kostenlos.

Einbanddecken zur Physikalischen Zeitschrift 1923 sind vorrätig und können zum Preise von G.-M. 5.— durch jede Buchhandlung oder vom Verlag S. Hirzel in Leipzig, Königstr. 2 bezogen werden.

Neuste Konstruktion!

Kugelepiskop. D.R.P. 250314.

Franz Schmidt & Haensch

Berlin S. 42, Prinzessinnenstraße 16

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.

Neue optische Spezialinstrumente eigener Konstruktion, Polarisations-, Spektral-, Projektionsapparate, Episkope u. a.

Preislisten kostenlos.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 3. 1. Februar 1924. Redaktionsschluß für No. 5 am 10. Februar 1924. 25. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

P. Debye u. E. Hückel, Bemerkungen zu einem Satze über die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit suspendierter Teilchen. S. 49.

M. Yamada, Anhang zu meiner Arbeit: „Über die Oberflächenenergie der Kristalle und die Kristallformen". S. 52.

R. Seeliger, Stoßleuchten, Wiedervereinigungsleuchten und Anregungsfunktion. S. 56.

H. Benndorf, Zuschrift an die Schriftleitung. S. 60.

Zusammenfassende Berichte:

E. Lau, Über die Frage der Feinstruktur ausgewählter Spektrallinien. S. 60.

Besprechungen:

F. Auerbach, Entwicklungsgeschichte der modernen Physik. S. 68.

G. N. Lewis u. M. Randall, Thermodynamics and the free Energy of Chemical Substances. S. 70.

M. Born, Der Aufbau der Materie. S. 71.

M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. S. 72.

Berichtigungen. S. 72.

Personalien. S. 72.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Bemerkungen zu einem Satze über die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit suspendierter Teilchen.

Von P. Debye und E. Hückel.

I. Kleine Teilchen, welche in einer Flüssigkeit suspendiert sind, zeigen bekanntlich nach Anlegen eines elektrischen Feldes (dessen Feldstärke X genannt werden soll) eine Wanderungsgeschwindigkeit V, welche jener Feldstärke proportional ist. Man nimmt allgemein mit Helmholtz an, daß solche Teilchen gegen die Flüssigkeit eine Potentialdifferenz $\overline{\psi}$ haben und mit einer entsprechenden Flächenladung versehen sind, die auf die Ionen der umgebenden Flüssigkeit elektrostatische Anziehungs- und Abstoßungskräfte zur Wirkung bringt. Infolgedessen entsteht in der Nähe der Oberfläche jener Teilchen eine Ionenatmosphäre mit Raumladungen entgegengesetzten Vorzeichens, deren Konstitution schon von Gouy[1]) und Chapman[2]) behandelt wurde und mit der wir uns neulich zur Erklärung der Eigenschaften starker Elektrolyte zu beschäftigen hatten[3]). Für viele Überlegungen, so unter anderen bei Helmholtz ist es indessen unnötig, die Ladungsverteilung in jener Atmosphäre genauer zu kennen, es genügt zu wissen, daß sie sich merklich nur über sehr kleine Entfernungen erstreckt. Bringt man nun das elektrische Feld X an, so wird auf das Teilchen eine elektrische Kraft, z. B. nach rechts ausgeübt. Infolgedessen wird sich das Teilchen nach rechts in Bewegung setzen. Wäre keine Ionenatmosphäre vorhanden, so würde die Geschwindigkeit, welche sich stationär einstellt, der Gesamtladung des Teilchens proportional sein, da die entstehende Flüssigkeitsströmung von dieser Ladung unabhängig sein würde. Tatsächlich aber ist jene Atmosphäre vorhanden und da sie relativ zum Teilchen mit entgegengesetzter Raumladung versehen ist, wird die Feldstärke X auch an den Raumelementen der Flüssigkeit angreifen und diese nach links treiben. So wird also infolge vermehrter Reibung die erreichbare stationäre Geschwindigkeit V kleiner sein, als im fiktiven Falle der fehlenden Ionenatmosphäre. Gestützt auf Überlegungen von Smoluchowski[1]) findet man durchweg[2]) zur Berechnung von V eine höchst einfache Formel angegeben, welche den Anspruch erhebt, unabhängig von der Ladungsverteilung in der Ionenatmosphäre und sogar unabhängig von der Form der suspendierten Teilchen Gültigkeit zu besitzen. Sie lautet

$$V = \frac{1}{4\pi} \frac{D\overline{\psi}}{\eta} X, \qquad (1)$$

wobei V die Geschwindigkeit, D die Dielektrizitätskonstante, η die Reibungskonstante der Flüssigkeit, $\overline{\psi}$ das Potential des Teilchens gegen die Flüssigkeit und X die treibende elektrische Feldstärke bedeutet.

War ohne Berücksichtigung der Ionenatmosphäre die Geschwindigkeit der Teilchenladung proportional, so tritt an Stelle davon jetzt Pro-

1) M. Gouy, Journ. de Phys. (4) **9**, 457, 1910.
2) D. L. Chapman, Phil. Mag. **25**, 475, 1910.
3) P. Debye u. E. Hückel, diese Zeitschr. **24**, 185, 305, 1923.

1) M. v. Smoluchowski, Anzeiger der Akad. der Wiss., S. 182. Krakau 1903.
2) So z. B. in Freundlich, Kapillarchemie, II. Auflage, S. 231.

portionalität mit dem Potential. Es wäre durchaus unrichtig, glauben zu wollen, daß dieses Potential einfach der Teilchenladung proportional sei, so daß der Ersatz der Ladung durch das Potential nur auf die Unterdrückung eines Proportionalitätsfaktors hinausliefe. Tatsächlich wird durch die Anwesenheit der Ionenatmosphäre der Zusammenhang zwischen Ladung und Potential ganz bedeutend kompliziert, so daß eine etwaige Verdopplung der Ladung nicht eine Verdopplung des Potentials nach sich zieht. Noch merkwürdiger wie diese Abhängigkeit aber ist die Behauptung, daß der Proportionalitätsfaktor unabhängig von der Form der Teilchen, stets den Zahlenwert $1/4\pi$ haben soll. Diese Überlegungen veranlaßten uns, die Begründung der Formel (1) für die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit zu studieren. Wir kommen dabei zu dem folgenden Resultat. Tatsächlich läßt sich begründen, daß eine Formel

$$V = C \frac{D\bar{\psi}}{\eta} X \qquad (1')$$

zu Recht besteht, unabhängig von der Ladungsverteilung in der Ionenatmosphäre, aber unter der Voraussetzung, daß die Dicke jener Atmosphäre als klein (in der Grenze als unendlich klein) gegenüber den Längenabmessungen des Teilchens angesehen werden kann. Das ist eine Voraussetzung, welche schon Smoluchowski benutzt, und die in den meisten Fällen ohne Bedenken zugelassen werden darf. Dagegen aber ist es unrichtig, wenn der Zahlenfaktor C allgemein zu $1/4\pi$ angenommen wird. C ist tatsächlich von der Form der Teilchen abhängig; wie groß dieser Faktor ist, das kann nur aus einer genaueren Analyse der Flüssigkeitsbewegung von Fall zu Fall gefolgert werden. Im folgenden möchten wir die Überlegungen angeben, welche zu (1') führen. Spezielle Berechnungen von C werden wir nicht reproduzieren. Es möge genügen festzustellen, daß sich in der Tat für kugelförmige Teilchen C zu

$$C = \frac{1}{6\pi}$$

ergibt[1]), während für einen Zylinder

$$C = \frac{1}{4\pi}$$

wäre.

2. In einer Flüssigkeit mit der Reibungskonstante η sei die Ladungsdichte ϱ, so daß unter Einwirkung einer äußeren Feldstärke $\mathfrak{E}$ an jedem Volumelement eine Kraft

$$\mathfrak{F} = \varrho \mathfrak{E} \qquad (2)$$

angreift. Weiter sei das zu der Ladungsverteilung ϱ gehörige Potential ψ genannt. Dann ist

$$\Delta\psi = -\frac{4\pi\varrho}{D},$$

und es kann für $\mathfrak{F}$ auch

$$\mathfrak{F} = -\frac{D\mathfrak{E}}{4\pi}\Delta\psi \qquad (2')$$

geschrieben werden.

In der Flüssigkeit ruhe ein Teilchen beliebiger Form. Die Flüssigkeit ströme am Teilchen vorbei, so daß in großer Entfernung die Stromlinien parallel der x-Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems gerichtet sind und die Geschwindigkeit den Wert $-V$ hat. Auch von der Feldstärke werde angenommen, daß sie in der x-Richtung gerichtet sei, so daß die Komponenten von $\mathfrak{E}$ die Werte X, o, o haben. Ist die Geschwindigkeit in irgendeinem Punkte der Flüssigkeit $\mathfrak{v}$ und der Druck an dieser Stelle p, so gelten die Bewegungsgleichungen

$$\left.\begin{aligned} \eta \operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathfrak{v} + \operatorname{grad} p &= \mathfrak{F}, \\ \operatorname{div}\mathfrak{v} &= 0, \\ \mathfrak{F} &= -\frac{D\mathfrak{E}}{4\pi}\Delta\psi. \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Daraus ist $\mathfrak{v}$ so zu bestimmen, daß im Unendlichen die Komponenten $-V$, o, o erreicht werden, während an der Oberfläche des Teilchens $\mathfrak{v}$ verschwinden muß.

Man kann nun zunächst eine Strömung abspalten, welche der Wirkung von $\mathfrak{F}$ entspricht, dafür aber die Grenzbedingungen verletzt. Diese müssen dann nachträglich befriedigt werden durch Angabe einer zusätzlichen Strömung, welche für die Berechnung den Vorteil aufweist, kräftefrei stattzufinden. Dieses wird erreicht durch folgenden Ansatz:

$$\left.\begin{aligned} p &= -\frac{DX}{4\pi}\frac{\partial\psi}{\partial x} + p^*, \\ \mathfrak{v}_x &= \frac{DX}{4\pi\eta}\psi - \frac{DX}{4\pi\eta}\frac{\partial\Pi}{\partial x} + \mathfrak{v}_x^*, \\ \mathfrak{v}_y &= -\frac{DX}{4\pi\eta}\frac{\partial\Pi}{\partial y} + \mathfrak{v}_y^*, \\ \mathfrak{v}_z &= -\frac{DX}{4\pi\eta}\frac{\partial\Pi}{\partial z} + \mathfrak{v}_z^*, \\ \Delta\Pi &= \frac{\partial\psi}{\partial x}. \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

In der Tat bestätigt man, daß, falls eine neue Potentialfunktion Π auf Grund der letzten Gleichung von (4) aus dem gegebenen Potential bestimmt wird und dann für p und $\mathfrak{v}$ die durch die ersteren Gleichungen in (4) definierten An-

1) Es mag noch bemerkt werden, daß für den Spezialfall kugelförmige Teilchen Proportionalität zwischen Potential und Wanderungsgeschwindigkeit unabhängig von der Voraussetzung kleiner Doppelschichtdicke besteht, der Proportionalitätsfaktor ist dabei stets $\frac{1}{6\pi}$.

sätze gemacht werden, die mit Stern versehenen Größen p^* und $\mathfrak{v}^*$ den kräftefreien Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \eta\,\mathrm{rot}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{v}^* + \mathrm{grad}\,p^* &= 0, \\ \mathrm{div}\,\mathfrak{v}^* &= 0 \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

zu genügen haben.

3. Zunächst wollen wir die Strömung $\mathfrak{v}^*$ noch unbeachtet lassen und feststellen, welche Kraftwirkungen auf das Teilchen durch den übrigen Teil der Strömung übertragen werden. Die Potentialfunktion Π ist die Lösung der Gleichung

$$\Delta\Pi = \frac{\partial \psi}{\partial x}.$$

Erstreckt sich nun die Ionenatmosphäre nur auf eine kurze Strecke von der Oberfläche der Teilchen weg in die Flüssigkeit hinein, dann hat $\frac{\partial \psi}{\partial x}$ nur in einer dünnen dem Teilchen anliegenden Schicht Werte, die in Frage kommen. Wir betrachten nun ein Oberflächenelement $d\sigma$ des Körpers und orientieren ein rechtwinkliges Koordinatensystem s_1, s_2, n so, daß n in seiner Normalenrichtung (vom Körper weg) zeigt, während s_1 und s_2 tangential zur Teilchenoberfläche verlaufen. Im Grenzfalle kann dann

$$\frac{\partial \psi}{\partial s_1} = \frac{\partial \psi}{\partial s_2} = 0$$

gesetzt werden, so daß ψ nur in Richtung der Normalen n veränderlich erscheint. Die Bedingung für die Gültigkeit dieser Annahme ist offenbar die, daß der kleinste Hauptkrümmungsradius der Teilchenoberfläche an der betrachteten Stelle als sehr groß gegenüber der Dicke der Ionenatmosphäre angesehen werden kann. Mit der Annahme, daß nur $\frac{\partial \psi}{\partial n}$ als wesentlich angesehen wird, haben wir also den Grenzfall sehr kleiner Dicke der Ionenatmosphäre als vorhanden angenommen. Wir bezeichnen noch die Richtungscosinus der Normalen n im x, y, z-Koordinatensystem mit α, β, γ, dann ist

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \alpha \frac{d\psi}{dn},$$

und Π ist zu bestimmen nach der Gleichung

$$\frac{d^2\Pi}{dn^2} = \alpha \frac{d\psi}{dn}.$$

Hieraus folgt

$$\Pi = \alpha \left[\int_0^n \psi\, dn - \int_0^\infty \psi\, dn \right], \quad (6)$$

wenn die Integrationskonstante so normiert wird, daß Π in größerem Abstande von der Oberfläche verschwindet.

Bezeichnen wir weiter die zu p^* und $\mathfrak{v}^*$ in (4) hinzutretenden Beträge mit p' und $\mathfrak{v}'$, so folgt nunmehr unter Benutzung von (6)

$$\left.\begin{aligned} p' &= -\frac{DX}{4\pi} \frac{\partial \psi}{\partial x}, \\ \mathfrak{v}_x' &= \frac{DX}{4\pi\eta} (1 - \alpha^2)\,\psi, \\ \mathfrak{v}_y' &= -\frac{DX}{4\pi\eta} \alpha\beta\,\psi, \\ \mathfrak{v}_z' &= -\frac{DX}{4\pi\eta} \alpha\gamma\,\psi. \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Für die durch die Flüssigkeit in der x-Richtung auf das Flächenelement mit der Normalen n übertragene Spannungskomponente p_{nx} gilt

$$p_{nx} = \alpha p_{xx} + \beta p_{yx} + \gamma p_{zx}, \quad (8)$$

außerdem ist

$$\left.\begin{aligned} p_{xx} &= -p + 2\eta \frac{\partial \mathfrak{v}_x}{\partial x}, \\ p_{yx} &= \eta \left(\frac{\partial \mathfrak{v}_y}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{v}_x}{\partial y} \right), \\ p_{zx} &= \eta \left(\frac{\partial \mathfrak{v}_z}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{v}_x}{\partial z} \right). \end{aligned}\right\} \quad (8')$$

Unter Benutzung der Angaben (7) folgt also

$$p_{nx} = \frac{DX}{4\pi} \left[\alpha \frac{\partial \psi}{\partial x} + (1 - \alpha^2) \left(\alpha \frac{\partial \psi}{\partial x} + \beta \frac{\partial \psi}{\partial y} + \gamma \frac{\partial \psi}{\partial z} \right) \right],$$

was aber, da

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \alpha \frac{d\psi}{dn}, \quad \frac{\partial \psi}{\partial y} = \beta \frac{d\psi}{dn}, \quad \frac{\partial \psi}{\partial z} = \gamma \frac{d\psi}{dn}$$

in die einfachere Form

$$p_{nx}' = \frac{DX}{4\pi} \frac{d\psi}{dn} \quad (9)$$

übergeht.

Aus (9) folgt nun die gesamte von der Flüssigkeit in der x-Richtung infolge der Strömung $\mathfrak{v}'$ übertragene Gesamtkraft durch Integration über die Oberfläche des Teilchens. Nun ist aber nach den Grundgesetzen der Elektrostatik

$$\int \frac{d\psi}{dn}\, d\sigma = -\frac{4\pi e}{D},$$

wenn e die Ladung des Teilchens ist. Die Flüssigkeitsströmung überträgt also die Kraft

$$-eX.$$

Andrerseits greift an der Ladung selber die Kraft

$$+eX$$

an. Die direkt angreifende Kraft wird also genau kompensiert durch die von der Strömung $\mathfrak{v}'$ erzeugte Reibungskraft.

4. Die einzige Kraft, welche übrig bleibt, ist die von der kräftefreien Strömung $\mathfrak{v}^*$ herrührende, welche den Gleichungen (5) zu ge-

nügen hat, und zu deren Bestimmung hauptsächlich die Grenzbedingungen wesentlich sind. Diese beziehen sich erstens auf die Oberfläche des Teilchens. Dort muß die Geschwindigkeit $\mathfrak{v}^*$ so beschaffen sein, daß sie die Geschwindigkeit $\mathfrak{v}'$ zu Null ergänzt. Bezeichnen wir die Werte, welche an der Oberfläche des Teilchens angenommen werden durch einen Querstrich, so müssen also nach (7) die Bedingungen gelten:

$$\left.\begin{aligned} \overline{\mathfrak{v}_x^*} &= -\frac{DX}{4\pi\eta}(1-\alpha^2)\,\overline{\psi}, \\ \overline{\mathfrak{v}_y^*} &= \frac{DX}{4\pi\eta}\alpha\beta\,\overline{\psi}, \\ \overline{\mathfrak{v}_z^*} &= \frac{DX}{4\pi\eta}\alpha\gamma\,\overline{\psi}. \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Zweitens wird für große Abstände gefordert:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{v}_x^* &= -V, \\ \mathfrak{v}_y^* &= 0, \\ \mathfrak{v}_z^* &= 0, \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

daß also die Strömungsgeschwindigkeit mit vorgegebener Stärke $-V$ in der x-Richtung gerichtet ist.

Die Geschwindigkeit $\mathfrak{v}^*$ genügt nun den kräftefreien Gleichungen (5). Man kann auch sie noch in zwei Teile zerlegt denken. Die eine Strömung kann dann dem reinen Stokesschen Fall entsprechen, der im Unendlichen den Bedingungen (11) genügt und an der Oberfläche des Teilchens die Geschwindigkeit Null vorschreibt. Die zu diesem Falle gehörigen Geschwindigkeiten werden infolge der Linearität der Gleichungen durchweg V proportional sein. Die zweite Strömung dagegen mag an der Oberfläche des Teilchens den Bedingungen (10) genügen, dafür aber im Unendlichen verschwinden. Die Geschwindigkeiten dieser zweiten Strömung werden der Größe $\frac{DX}{4\pi\eta}\overline{\psi}$ proportional sein. Die aus diesen beiden Teilströmungen zusammengesetzte Strömung erfüllt als Ganzes die vorgeschriebenen Bedingungen (10) und (11).

Die von der Strömung $\mathfrak{v}^*$ übertragene Gesamtkraft K folgt wieder auf Grund der nach (8') berechneten Spannungskomponenten durch Integration über die Oberfläche des Teilchens, so daß man für dieselbe ein Resultat erhält von der Form

$$K = -A_1\eta V + A_2 DX\overline{\psi}. \quad (12)$$

Die Größen A_1 und A_2 haben beide die Dimension einer Länge und können allgemein nicht angegeben werden.

Nach (12) ist der Fall möglich, daß die am Teilchen angreifende Gesamtkraft (12) verschwindet. Will man das erreichen, so muß V so eingestellt werden, daß

$$V = \frac{A_2}{A_1}\frac{DX}{\eta}\overline{\psi} \quad (13)$$

ist. Das Verhältnis $\frac{A_2}{A_1}$, welches eine dimensionslose Zahl darstellt, soll mit C bezeichnet werden. Danach ist also für $K = 0$

$$V = C\frac{DX}{\eta}\overline{\psi}. \quad (14)$$

Einen weiteren möglichen Fall, bei dem im Gegensatz zu oben die Flüssigkeit im Unendlichen ruht, bekommt man, indem die durchweg konstante Geschwindigkeit V in der positiven x-Richtung überall addiert wird. Dann bewegt sich also das Teilchen mit der Geschwindigkeit V und zwar so, daß die an ihm angreifende Gesamtkraft verschwindet. Da dieses aber die Bedingung für den stationären Fall darstellt, so gibt (14) auch die kataphoretische Geschwindigkeit, mit der sich ein Teilchen vom Potential $\overline{\psi}$ in einer Flüssigkeit mit der Reibungskonstante η und der Dielektrizitätskonstante D unter Einwirkung der Feldstärke X bewegt. Wie wir vorausgenommen haben, wird also die übliche allgemeine Form der Abhängigkeit bestätigt, dagegen festgestellt, daß der Zahlenfaktor nicht ohne weiteres angebbar ist und von der Form des Teilchens abhängen wird.

Zürich, 11. Dezember 1923.

(Eingegangen 12. Dezember 1923.)

Anhang zu meiner Arbeit: „Über die Oberflächenenergie der Kristalle und die Kristallformen".

Von Mituo Yamada.

I.

Im folgenden möchte ich auf die Berechnung der Oberflächenenergie der geneigten Flächen etwas näher eingehen[1]). Wenn man z. B. den Fall von tg $\Theta = \frac{1}{2}$ betrachtet, dann ist δ die Tiefe jeder Stufe. Erstens stellen wir uns einen Kristall vor, der schon durch eine gestufte Fläche — in Fig. 1 durch eine dicke Linie bezeichnet — geschnitten wird. Dann übertragen wir eine Halbschicht A vom oberen zum unteren Teile, und ähnlicherweise auch die Halbschicht B, C, ... nacheinander. In dieser Weise erhalten wir die geneigte Fläche P. Die Übertragungsarbeit von A wird gebraucht, um diese Halbschicht von dem keilförmigen Teile M abzutrennen. Sie ist leicht berechenbar. Auch

1) Vgl. meine Arbeit § 2, diese Zeitschr. **24**, 364, 1923

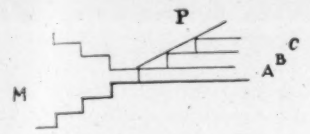


Fig. 1.

im Falle anderer Neigung kann man ähnlicherweise verfahren[1]).

II.

Wir können diejenige Arbeit[2]), welche eine lineare abwechselnde Ionenreihe in zwei Teile zu schneiden erforderlich ist, wie folgt berechnen. Wir setzen zuerst die Zahlen m_1 und m_2 der rechts und links vom Schnittpunkt C liegenden Ionen als endlich voraus. Die elektrostatischen Energien des ersten, zweiten, ... auf der rechten Seite liegenden Ions, inbezug auf die links liegenden, sind je

$$\frac{2}{\delta}e^2\left[-1+\frac{1}{2}-\frac{1}{3}+\ldots+(-1)^{m_2}\frac{1}{m_2}\right],$$

$$\frac{2}{\delta}e^2\left[+\frac{1}{2}-\frac{1}{3}+\frac{1}{4}-\ldots+(-1)^{m_2+1}\frac{1}{m_2+1}\right],$$

$$\frac{2}{\delta}e^2\left[-\frac{1}{3}+\frac{1}{4}-\frac{1}{5}+\ldots+(-1)^{m_2+2}\frac{1}{m_2+2}\right],$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$\frac{2}{\delta}e^2\left[(-1)^{m_1}\frac{1}{m_1}+(-1)^{m_1+1}\frac{1}{m_1+1}+\ldots\right.$$
$$\left.+(-1)^{m_1+m_2-1}\frac{1}{m_1+m_2-1}\right].$$

1) In der vorliegenden Arbeit wurde eine Kristallfläche als ein ebener Schnitt des Kristallgitters definiert. Man kann aber auch einen zickzackförmigen Schnitt als eine Kristallfläche ansehen, so daß z. B. die zickzackförmige Fläche A eine (1,0,0)-Fläche bildet. Die Oberflächenenergie dieser Fläche ist nicht gleich $\sigma_{1,0,0}$ im gewöhnlichen Sinne. Wenn eine geneigte Fläche aus einer Anhäufung der groben Stufen, deren Höhen wie die Tiefen im Vergleich zu $\frac{\delta}{2}$ sehr groß sind, besteht, so entpricht das Ehrenfestsche Schema wohl der Wirklichkeit.

Fig. 1a.

Hier werden wir uns auf die speziellen Betrachtungen einer derartigen Fläche nicht einlassen, aber eine weitere Ergänzung für unsere Betrachtungen ist erforderlich. Über die Berechnung von χ müssen auch ähnliche Bemerkungen gemacht werden.

2) Vgl. meine Arbeit § 2, diese Zeitschr. **24**, 364, 1923.

Die Summe dieser Energien ist

$$\frac{2}{\delta}e^2 S_{m_1 m_2},$$

wobei $S_{m_1 m_2}$ die Doppelsumme

$$-1+\frac{1}{2}-\frac{1}{3}+\ldots+(-1)^{m_2}\frac{1}{m_2},$$
$$+\frac{1}{2}-\frac{1}{3}+\frac{1}{4}-\ldots+(-1)^{m_2+1}\frac{1}{m_2+1},$$
$$-\frac{1}{3}+\frac{1}{4}-\frac{1}{5}+\ldots+(-1)^{m_2+2}\frac{1}{m_2+2},$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$+(-1)^{m_1}\frac{1}{m_1}+(-1)^{m_1+1}\frac{1}{m_1+1}+\ldots$$
$$+(-1)^{m_1+m_2-1}\frac{1}{m_1+m_2-1}$$

bedeutet.

Wenn m_1 und m_2 unendlich zunimmt, nähert $S_{m_1 m_2}$ sich dem Grenzwert $-\frac{1}{2}$[1]). Wir erhalten daher als die gegenseitige elektrostatische Energie der beiden Hälften einer abwechselnden unendlichen Ionenreihe den Wert

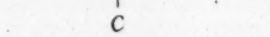


Fig. 2.

$$-\frac{e^2}{\delta^2}.$$

Die potentielle Energie der Abstoßung ist

$$b\left(\frac{2}{\delta}\right)^n\left[1+\frac{2}{2^n}+\frac{3}{3^n}+\ldots\right].$$

Dann ist diese durch (8) in § 2 gleich

$$\frac{\alpha e^2}{8nS}\left(\frac{2}{\delta}\right)\left[1+\frac{1}{2^{n-1}}+\frac{1}{3^{n-1}}+\ldots\right].$$

Wenn wir $n=q$ setzen, so erhalten wir

$$0{,}058\,\frac{e^2}{\delta}.$$

Die totale gegenseitige Energie zweier Halbionenreihen ist daher

$$\frac{e^2}{\delta}[-1+0{,}058]=-0{,}942\,\frac{e^2}{\delta}.$$

Eine Hälfte dieser Energie mit umgekehrtem Vorzeichen ist die einem Stufenknickpunkte zugehörende Energie ε. Somit

$$\varepsilon=0{,}471\,\frac{e^2}{\delta}.$$

1) A. Pringsheim, Vorlesungen über Zahlenlehre (1916), I, S. 479.

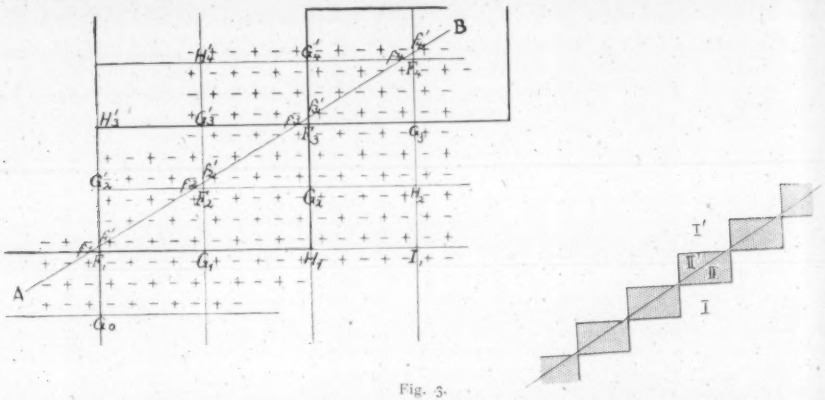


Fig. 3.

Die dem Azimut φ entsprechende Stufenenergie ist

$$\chi_\varphi = \left(\chi_0 + \frac{2}{\delta}\operatorname{tg}\varphi\,\varepsilon\right)\cos\varphi = \chi_0\cos\varphi + \frac{2}{\delta}\varepsilon\sin\varphi$$

$$= \frac{\varepsilon^2}{\delta^2}(0{,}166\cos\varphi + 0{,}942\sin\varphi).$$

Aber hier können wir die gegenseitige Energie benachbarter Knickpunkte nicht vernachlässigen, wenn φ nicht klein ist. In diesem Falle müssen wir die Stufenenergie durch eine spezielle Methode wie in Anhang I berechnen. Wenn wir sie z. B. im Falle von $\operatorname{tg}\varphi = \frac{1}{2}$ berechnen, so erhalten wir

$$\chi = 0{,}43\,\frac{\varepsilon^2}{\delta^2}.$$

Es sei hier auf einen Umstand aufmerksam gemacht, welcher uns große mathematische Schwierigkeiten verursacht. In dem Falle z. B., wo $\varphi = \frac{\pi}{4}$ ist, wird der Wert von χ unendlich groß.

Es möge AB eine Schnittlinie sein, gegeben durch zwei ungerade, relativ prime Zahlen m_1 und m_2, z. B. 3 und 5. Wir teilen die Bereiche auf beiden Seiten von AB durch die horizontalen Geraden $F_1G_1F_2G_2\ldots$ mit dem Abstand $m_1\cdot\frac{\delta}{2}$, und durch die vertikalen Geraden F_2G_1 F_3G_2 mit dem Abstand $m_2\cdot\frac{\delta}{2}$. Dann sind die Teile

$$f_1F_1G_1F_2f_2$$
$$f_2F_2G_2F_3f_3\ldots$$

alle miteinander identisch.

Wir betrachten die Anzahl N der Ionen in dem Bereich $f_1F_1G_1H_1G_2F_3f_3$. Diese setzt sich zusammen aus der Anzahl N_1 der Ionen in $f_1F_1G_1F_2f_2$, N_2 in $f_2F_2G_2F_3f_3$ und n in $G_1H_1G_2F_2$. Die Summe der erstgenannten zwei ist augenscheinlich gerade, denn

$$N_1 + N_2 = 2N_1 = 2N_2.$$

Aber n ist ungerade, weil es gleich ist dem Produkt zweier ungerader Zahlen, d. h.

$$n = m_1\cdot m_2.$$

So ist N notwendigerweise ungerade und daher sind in dem Bereich $f_1F_1G_1H_1G_2F_3f_3$ entweder positive oder negative Ionen — hier positive — im Überschuß vorhanden, verglichen mit den anderen Bereichen. In ähnlicher Weise enthält jeder der Bereiche $f_3F_3G_3H_3G_4F_5f_5\ldots$ im Überschuß die Ionen desselben Zeichens wie vorher. Genau so enthält der Bereich $ff'_2G'_2H'_3G'_3f_3f$ die Ionen einer Art im Überschuß. Zudem sind die Ionen, die hier im Überschuß vorhanden sind, entgegengesetzten Zeichens verglichen mit denen in dem früheren Falle, denn der rechteckige Teil $F_1H_1F_3H'_3$ muß ja neutral sein.

Wir können nun die Trennungsarbeit längs AB in 4 Teile teilen:

I. Die Arbeit, die notwendig ist, um den Teil I von I′ zu trennen, W_1.

II. Die Arbeit, die notwendig ist, um den Teil II von II′ zu trennen, W_2.

III. Die Arbeit, die notwendig ist, um den Teil I von II′ zu trennen, W_3.

IV. Die Arbeit, die notwendig ist, um den Teil II von I′ zu trennen, W_4.

W_1 pro Einheit der Länge von AB ist augenscheinlich endlich. Man versteht das leicht.

wenn man jeden einzelnen der Bereiche I und I′ als eine Häufung von Quadrupolen ansieht, indem man die Ionen zu je vieren betrachtet. Aber W_2 pro Längeneinheit ist unendlich groß, denn sowohl II als auch II′ können als eine linear verteilte positive oder negative Ladung betrachtet werden. W_3 und W_4 pro Längeneinheit sind, wie man leicht sieht, endlich. Daher ist die gesamte Trennungsarbeit pro Längeneinheit von AB unendlich groß.

So hat also χ einen unendlich großen Wert. Natürlich muß, wenn die Dimensionen dieser Schicht endlich sind, die Trennungsarbeit endlich sein, aber sie ist nicht proportional der Länge der Trennungslinie. In diesem Falle müssen wir die potentielle Energie aller Ionen gleichzeitig betrachten. Wir können nicht die „Stufenenergie" χ definieren, in dem wir sie aus der gesamten potentiellen Energie heraustrennen. Dieser Umstand steht im Zusammenhang mit dem Erscheinen der Ladungen auf beiden Seiten der Schnittlinie. Im allgemeinen, wenn

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{m_1}{m_2},$$

wo m_1 und m_2 zwei ungerade, relativ prime Zahlen sind, wird χ unendlich groß. Hingegen, wenn m_1 oder m_2 gerade ist, hat χ einen endlichen Wert. Daher kann χ nicht eine stetige Funktion von φ sein. Aber für unsere physikalische Betrachtung reicht es aus, den Wert von χ in einigen speziellen Fällen zu berechnen, um zu beweisen, daß der Wert von χ immer weit größer als χ_0 ist.

In ähnlicher Weise ist die Oberflächenenergie σ nicht eine stetige Funktion von Θ und φ. So hat z. B. die (1,1,1)-Fläche eine unendlich große Oberflächenenergie[1]). Man kann in diesem Falle die Ehrenfestschen analogen Betrachtungen nicht anwenden. Wir können aber durch die probeweise Rechnung konstatieren, daß $\sigma_{0,\varphi}$ so groß ist, daß entsprechende Flächen keine Kristallfläche bilden können.

III.

Die dreidimensionale Betrachtung der Oberflächenenergie ist sehr mühsam auszuführen. Daher müssen wir uns mit einigen Bemerkungen begnügen[2]).

Im Falle des triklinischen Gitters betrachten wir ein großes prismatisches Kristallstück wie in Fig. 4. Alle Kanten sind parallel den Gitterachsen, und die horizontale Schnittebene A ist eine Gitterfläche, für welche der Wert von σ

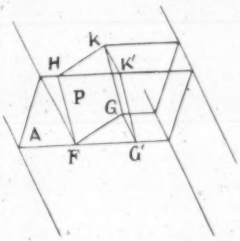


Fig. 4.

schon bekannt ist. Dann konstruieren wir auf der Ebene A eine geneigte Fläche P durch aufeinander folgende Übertragungen von vielen Halbschichten von oben nach unten. Es ist leicht nachzuweisen, daß die Beziehung des Flächeninhaltes von $P - FGKH$ — zu dem des entsprechenden Teils der Grundebene $A - FG'K'H$ — durch

$$\frac{FGKH}{FG'K'H} = \frac{\sin\omega}{\sin(\pi - \omega - \Theta)}$$

gegeben ist, wo Θ der Neigungswinkel von P inbezug auf A und ω den Winkel zwischen der Ebene A und der Ebene $GG'K'K$ bedeutet. Dann erhalten wir

$$\sigma_{\Theta,\varphi} FGKH = \sigma_0 FG'K'H + N\chi_\varphi FH.$$

Hier drückt N die Zahl der in dieser geneigten Fläche enthaltenen Stufen aus und χ_φ ist die dem Azimut φ entsprechende Stufenenergie, d. h. eine Hälfte der Energie, die zur Übertragung einer Halbschicht erforderlich ist[1]). Wenn man mit δ die vertikale Entfernung zwischen zwei benachbarten horizontalen Atomschichten bezeichnet, dann sieht man leicht, daß

$$N = \frac{1}{\delta}\left(\frac{FGKH}{FH}\right)\sin\Theta,$$

wobei der Faktor $\frac{FGKH}{FH}\sin\Theta$, die vertikale Entfernung zwischen FH und GK ist. Hieraus folgt, daß $\sigma_{\Theta,\varphi}$ die Form

1) In diesem Falle kann man keineswegs die Oberflächenenergie definieren. Diese ist mit der Volumenenergie untrennbar verbunden gewesen und wir müssen die gesamte potentielle Energie aller Ionen gleichzeitig in Betracht ziehen.

2) Hier behandeln wir nur den Fall, in welchem der atomare Wirkungsbereich so klein ist, daß wir bei den Berechnungen von σ und χ die gegenseitige Energie der Stufen und die der Stufenknickspunkte vernachlässigen können. Vgl. § 3.

1) Es sei mir gestattet, einen Punkt in meiner vormaligen Arbeit zu korrigieren. Ich habe hinter die erste Formel in § 3 folgenden Ausdruck gesetzt: „. . ., d. h. eine Hälfte der Energie bedeutet, die zur Teilung einer Atomschicht in zwei Halbschichten erforderlich ist." Dies ist aber allzu weitgehend. Ich nehme daher diesen Ausdruck zurück.

$$\sigma_{\vartheta,\varphi} = \sigma_0 \cos\vartheta + X_\varphi \sin\vartheta$$

hat, wo

$$X_\varphi = \sigma_0 \operatorname{ctg}\omega + \chi_\varphi \frac{1}{\delta'}.$$

Wir nehmen an, daß das Kristallprisma schon durch eine horizontale Ebene geschnitten werde, die eine einfache Stufe $A'B$ habe, für die $\varphi = 0$ ist. Dann übertragen wir die eine Hälfte einer Atomreihe $ADCA'$ vom oberen Teil nach dem unteren Teil. Die Hälfte dieser Übertragungsarbeit ist die Energie des „Stufenknickpunktes" D.

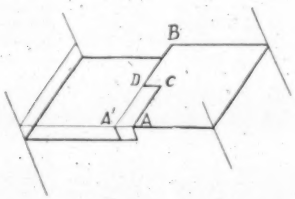


Fig. 5.

Es ist leicht festzustellen, daß $\operatorname{ctg}\omega$ und χ_φ je in zwei Glieder, die $\cos\varphi$ und $\sin\varphi$ enthalten, zerlegt werden können. X_φ hat daher die Form

$$X_\varphi = \xi \cos\varphi + \eta \sin\varphi,$$

wo ξ und η zwei Konstanten sind.

Aus den letzten Formeln können wir $\sigma_{\vartheta,\varphi}$ in der Form

$$\sigma_{\vartheta,\varphi} = \sigma_0 \cos\vartheta + \xi \sin\vartheta \cos\varphi + \eta \sin\vartheta \sin\varphi$$

ausdrücken. Hieraus geht klar hervor, daß σ durch einen von o, dem Wulffschen Mittelpunkt, zu einer Kugelfläche gezogenen Radiusvektor dargestellt wird.

Es ist einleuchtend, daß σ nicht durch eine einzige Kugelfläche, sondern durch eine Gruppe von Kugelflächen darstellbar ist. Jede Kugel entspricht einem Bereich von ϑ und φ in einem begrenzten Raumwinkel.

Es unterliegt auch keinem Zweifel, daß wichtige Ergebnisse der Theorie in der Hauptsache nicht mehr zu ändern sind, selbst dann, wenn die gegenseitige Energie der Stufen und die der Stufenknickpunkte zu berücksichtigen wären. (Die sicheren mathematischen Beweise dafür sind allerdings noch nicht erbracht.) Wie man in zweidimensionalen Betrachtungen sieht, ändern sich $\sigma_0\, \xi\, \eta$ unstetigerweise an $\vartheta\, \varphi$, welche einer Fläche einfacher Indexe entsprechen.

Auch in diesem Falle wird σ durch eine Gruppe der Kugelflächen dargestellt sein. Dann besteht die Kristalloberfläche aus den Spitzpunkten der σ Flächen entsprechenden ebenen Flächen. Andere Flächen gehen nur durch die Kristallecken oder Kristallkanten hindurch.

Sendai, Oktober 1923.

(Eingegangen 15. Dezember 1923.)

Stoßleuchten, Wiedervereinigungsleuchten und Anregungsfunktion.

Von R. Seeliger.

Die Anregungsfunktion einer Spektrallinie läßt sich nach vier verschiedenen Methoden bestimmen, die der Kürze halber genannt seien: 1. die kinetische Methode, 2. die Methode der gebremsten Kathodenstrahlen, 3. die Methode der Kathodenstrahlen im feldfreien Raum und 4. die indirekte Methode. Die Methode 1 besteht darin, nicht die optische Emission der gestoßenen Atome, sondern unmittelbar die Energieverluste der anregenden Elektronen zu studieren; sie wurde bisher meines Wissens nur einmal angewandt, und zwar von Frl. Sponer[1]) auf die Resonanzlinie 2537 des Quecksilbers. Methode 2 ist die von mir und Herrn Mierdel angegebene und arbeitet mit einem Kathodenstrahl, der in ein Gegenfeld hineingeschossen, dort abgebremst oder zur Umkehr gezwungen und längs seiner Bahn auf die von ihm angeregte Emission spektralphotometrisch untersucht wird[2]). Die Methode 3 haben Hughess und Lowe[3]) ausgearbeitet; ein Kathodenstrahl wird in einen feldfreien Raum geleitet und dort die Emission studiert. Sie erfordert naturgemäß für jede zu untersuchende Geschwindigkeit des Strahles eine besondere Aufnahme und zwar unter Konstanthaltung von Druck und Stromdichte. Benutzt wurde sie bisher zur Untersuchung der Wasserstoff- und der Heliumspektren. Unter dem Namen der indirekten Methode endlich sollen alle theoretischen Rückschlüsse indirekter Art auf die Form der Anregungsfunktion zusammengefaßt werden. Neben einer beachtenswerten Untersuchung von Bartels[4]), auf die wir im folgenden noch des öfteren zurückkommen werden, gehören hierher im weiteren Sinn alle Rückschlüsse aus der Intensitätsverteilung in den Spektren der verschiedenen Lichtquellen, unter denen insbesondere die Glimmentladung eine

1) Sponer, Zeitschr. f. Phys. **7**, 185, 1921.

2) Zeitschr. f. Phys. **1**, 355, 1920; **7**, 93, 1921; Phys. Zeitschr. **22**, 610, 1921.

3) Hughess u. Lowe, Phys. Rev. **21**, 291 und 730, 1923. Es gehören hierher auch die Arbeiten von Fulcher, Phys. Zeitschr. **13**, 1137, 1912 und von Holtsmark, ebenda **15**, 605, 1914 sowie Ann. d. Phys. **55**, 245, 1918.

4) Bartels, Zeitschr. f. Phys. **20**, 398, 1924.

ausgezeichnete Stellung einnimmt. Die indirekte Methode ist nach dem heutigen Stand unserer Kenntnis von den Vorgängen in der Glimmentladung noch wenig geeignet zur Erzielung sicherer Ergebnisse; einige hierhergehörende Untersuchungen von R. Holm und mir[1]) werden im folgenden noch besprochen werden. Diese vier Methoden haben nun, soweit bisher überhaupt vergleichbare Daten vorliegen, zu Ergebnissen geführt, die auffallend schlecht übereinstimmen und sich gerade in prinzipiellen Punkten voneinander unterscheiden. Da sich bei kritischer Prüfung der benutzten Versuchsanordnungen und Meßverfahren keine Fehler angeben lassen, die für diese Diskrepanzen verantwortlich gemacht werden könnten, wird man nach einem tieferliegenden Grund dafür suchen müssen und man erkennt bei genauerer Überlegung in der Tat, daß eine mangelhafte Definition dessen, was man bei den einzelnen Methoden mißt, die Schuld trägt. Dies wiederum hat seinen Grund aber in der bisher noch mangelhaften Strenge in der Definition der Anregungsfunktion selbst.

Wenn Elektronen oberhalb der Anregungsspannung einer Frequenz ν_0 mit den Atomen eines Gases zusammenstoßen — der Einfachheit halber seien zunächst nur einatomige Gase betrachtet — und dabei diese Frequenz zur Emission anregen, so kann dies nach unseren heutigen Kenntnissen auf verschiedene Weise geschehen. Bezeichnen wir das Ausgangsniveau von ν_0 mit E_0', das Endniveau mit E_0 (so daß $E_0' - E_0 = h\nu_0$) und irgendeines der sonst möglichen Niveaus allgemein mit E_i, so sind die folgenden Fälle möglich: a) das Elektron wird durch den Stoß auf ein Niveau $E_i > E_0'$ gehoben und emittiert beim Rücktritt ν_0. Dies kann so geschehen, daß entweder direkt $E_i = E_0'$ ist oder daß $E_i > E_0'$ ist und das Elektron erst auf seinem Treppenweg im Atom einmal E_0' erreicht und von hier nach E_0 weiterfällt. b) Das Elektron wird durch einen Stoß vollständig losgetrennt ($E_i = E_\infty$), d. h. das Atom wird ionisiert; bei der Wiederanlagerung an demselben oder einem anderen positiven Rest erreicht es auch einmal das Niveau E_0' und fällt von hier unter Emission von ν_0 auf E_0 weiter. Die Trennung dieser beiden, modellmäßig nicht prinzipiell voneinander verschiedenen Fälle wird unten ihre Rechtfertigung finden. c) Die Hebung des Elektrons auf $E_i \geq E_0$ erfolgt nicht unmittelbar durch Elektronenstoß, sondern auf dem Umweg über die Absorption des von benachbarten Atomen emittierten Lichtes.

[1]) Literaturzusammenstellung, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 19, 246, 249, 1923.

Wir denken uns zunächst die Verhältnisse vereinfacht durch die Ausschaltung verschiedener Komplikationen, wie dies durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen bei reinen Anregungsversuchen möglich sein wird. Diese Vereinfachungen sollen bestehen in der Vermeidung der Möglichkeit c, in der Vermeidung des Umstandes, daß die Hebung des Atomelektrons auf E_0' von einem andern Niveau aus geschieht als von dem des normalen stabilsten Atomzustandes und endlich darin, daß keine strahlungslosen Rücksprünge durch Stöße zweiter Art stattfinden, welche den quantitativen Zusammenhang zwischen der Häufigkeit der Übergänge $E_0' \to E_0$ und der Intensität der Emission ν_0 verderben. In der Definition der Anregungsfunktion kommen diese Vereinfachungen darin zum Ausdruck, daß wir sie beziehen auf die Grenzwerte Stromdichte = 0 und Gasdichte = 0, von denen die erstere von mir bereits früher eingeführt wurde. Auch dann noch erheben sich aber Schwierigkeiten für die Definition und experimentelle Bestimmung.

Eine erste Möglichkeit einer Definition der Anregungsfunktion einer Frequenz besteht darin, daß man die A.F. bezieht nicht auf die optische Anregung, sondern auf die Anregung des Ausgangsterms einer Frequenz, wobei sie definiert ist als die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Termniveau durch unmittelbaren Elektronenstoß erreicht wird. Die so definierte A.F. $f(E_0', \nu_0)$, die sich mit der von Hr. Bartels vorgeschlagenen deckt, scheint mir vollkommen eindeutig und ihre Bedeutung für die Atomtheorie ohne weiteres einleuchtend zu sein. Ohne die zweite der oben angenommenen beschränkenden Vereinfachung ist sie, wie dies schon Hr. Bartels in Verallgemeinerung meines ersten Vorschlages betont hat, zu erweitern durch die Angabe, von welchem Niveau $E_i < E_0'$ aus die Anregung von E_0 erfolgen soll, so daß also allgemein $f = f(E_0', E_i, \nu_0)$ zu schreiben ist. Eine andere Frage ist allerdings, wieweit die experimentelle Bestimmung dieser so definierten A.F. überhaupt möglich ist. Zunächst ist ersichtlich, daß ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen dieser A.F. und der Intensität der Frequenz ν_0 im allgemeinen nicht angebbar ist. Eine wesentliche Vereinfachung der Sachlage wird hier zwar geschaffen durch die von Hr. Bartels vorgeschlagene und begründete Annahme 1 (Zusammenstöße zwischen Atomen und Elektronen verlaufen entweder elastisch oder unter Anregung des Energieniveaus, bei dem das Elektron die meiste Energie verliert), und weitere Vereinfachungen können in speziellen Fällen eintreten, wenn die Rückfallwahrscheinlichkeiten aller von E_0' ausgehenden Wege

gegeneinander abzuschätzen sind, wie dies z. B. die Auswahlregeln in gewissem Umfang ermöglichen; daß aber in anderen Fällen ernstliche Schwierigkeiten bestehen bleiben, dürfte ein instruktives Beispiel von mir früher untersuchter Kombinationslinien des Quecksilbers zeigen[1]). Zu eindeutigen Ergebnissen führt hier vorläufig nur die eingangs erwähnte kinetische Methode, deren Anwendung auf die Anregungsfunktion $f(1{,}5\,S,\ 2\,p_2, v)$ des Quecksilberatoms in der Arbeit von H. Sponer mitgeteilt ist. Anschließend an eine Aussprache mit den Herren Franck und Hertz in Jena[2]) möchte ich der Meinung dieser zustimmen in der Behauptung, daß die Anregungsfunktion eines Energieniveaus in dem eben definierten Sinn ein Maximum bei der Anregungsspannung dieses Niveaus hat.

Eine zweite Möglichkeit, zu der exakten Definition einer A.F. zu gelangen, besteht im folgenden. Man kann die A.F. einer Frequenz definieren als die Wahrscheinlichkeit dafür (in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit), daß die Frequenz emittiert wird bei Bombardement eines Atomensembles mit Elektronen. Daß die so definierte A.F., die ich z. B. bisher stets implicite benutzt hatte und deren Berechtigung in allen praktischen Anwendungsmöglichkeiten liegt, mit der oben definierten A. F. nur sehr locker zusammenhängt, geht aus den vorhergehenden Ausführungen wohl ohne weiteres hervor und dürfte den Widerspruch zwischen dem Ergebnis von Sponer und meinen optischen Messungen erklären. Kinetisch erhält man eben die reine „Hebungswahrscheinlichkeit", optisch aber bei allen Elektronenenergien, die größer sind als die Anregungsspannung der nächsten auf die untersuchte Frequenz folgenden nur die Anzahl der Rückfälle $E_0' \to E_0$, die von einer Menge anderer Faktoren abhängt. Nehmen wir als Beispiel die Anregung der Resonanzlinie 2537 des Quecksilbers, so liefert die kinetische Methode die Wahrscheinlichkeit der Stöße, welche das Atomelektron von $1{,}5\,S$ nach $2\,p_2$ heben, die optische Methode aber liefert die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Atomelektron von $2\,p_2$ nach $1{,}5\,S$ zurückfällt, worin in erster Stufe die Übergangswahrscheinlichkeiten der erlaubten Übergänge $(m\,D_1,\ m\,S,\ m\,s,\ m\,d_2,\ m\,d_3) \to 2\,p_2$, in zweiter Stufe die der erlaubten Übergänge von höheren nach jenen Termen enthalten sind usw.

Bei näherer Überlegung erkennt man nun aber, daß die eben formulierte Definition noch nicht eindeutig ist. Solange die Geschwindigkeit der anregenden Elektronen kleiner ist als die Ionisierungsspannung, bleibt das Atomelektron im Atomverband und die Verhältnisse sind vollkommen definiert, soweit natürlich nicht die Verteilung der Rückfälle in den Normalzustand durch äußere Fehler beeinflußt wird und dadurch Intensitätsverschiebungen innerhalb des Spektrums verursacht werden. (Ob derartige Einflüsse zur Erklärung der Befunde von Holtsmark herangezogen werden können oder ob es sich dabei um Beeinflussungen durch Stöße zweiter Art handelt [Druckeffekt], muß noch unentschieden bleiben. Vom eigentlichen Thema abschweifend möchte ich nur bemerken, daß für Intensitätsverschiebungen zwischen dem Serien-(Atom-)spektrum und dem Banden(Molekül-)spektrum des Wasserstoffs Gründe anderer Art in Betracht kommen. Nach den Ergebnissen von Wood und Gehrcke sowie nach denen neuer Versuche, die ich inzwischen gemeinsam mit Hrn. Wendt angestellt habe, scheint es sich hier um eine katalytische Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes zwischen Atomen und Molekülen zu handeln.) Sobald die Elektronenenergie die Ionisierungsspannung überschreitet, werden die Verhältnisse prinzipiell andere. Denn dann hängt die Intensität der Emission nicht nur ab von der Wahrscheinlichkeit der Anregungen, wie sie oben unter Fall a) zusammengefaßt sind, sondern auch von der Wahrscheinlichkeit der Wiedervereinigungen zwischen den durch die Stoßionisation im Beobachtungsraum gebildeten freien Elektronen und positiven Atomresten. Die Zahl der Wiedervereinigungen aber hängt natürlich ab von der im Beobachtungsraum herrschenden Feldstärke und kann z. B. wenn dort Sättigungsstrom fließt bis auf den Wert null herabgedrückt werden. Dadurch erklärt sich nicht nur zwanglos die Verschiedenheit der bisher nach Methode 2 und 3 erhaltenen Ergebnisse, sondern es zeigt sich nun auch, daß Definition und Messung der A.F. in dem zuletzt angegebenen Sinn nicht eindeutig sind. Man könnte deshalb daran denken, in die Definition die Forderung mit aufzunehmen, daß die Anregung wie in Methode 3 in einem feldfreien Raum geschehen müsse, doch scheint mir auch hier Vorsicht geboten zu sein. Zwar kann dann die Dichte der für die Wiedervereinigungen eine Rolle spielenden Elektronen durch eine Abwanderung derselben in elektrischen Feldern nicht mehr geändert werden, aber es ist eine Abwanderung durch Diffusion nicht ausgeschlossen, d. h. die A.F. ist noch abhängig von Form und Größe des Beobachtungsraumes.

Aus den eben durchgeführten Überlegungen lassen sich noch einige wichtige Folgerungen ziehen. Nennen wir kurz Emission infolge einer

1) Zeitschr. f. Phys. 11, 197, 1922.

2 Vgl. die Diskussionsbemerkung Phys. Zeitschr. 22, 613, 1921, nun jedoch mit Ausschluß der beiden letzten Zeilen.

Anregung, bei der das Atomelektron das Atom nicht verläßt (Fall a) „Stoßleuchten" und Emission nach Anlagerung eines vollständig abgetrennten Elektrons (Fall b) „Wiedervereinigungsleuchten", so wird man nach dem Vorhergehenden nun anzunehmen haben, daß Methode 1 reines Stoßleuchten zu untersuchen erlaubt, während Methode 2 und 3 eine Superposition von Stoßleuchten und Wiedervereinigungsleuchten messen, und zwar beide in einer von den speziellen Versuchsbedingungen abhängigen Mischung. Die von mir früher erhaltenen Anregungskurven scheinen mir dafür zu sprechen, daß das Wiedervereinigungsleuchten den überwiegenden Beitrag in der Emission liefert, d. h. daß die Ausbeute der ionisierenden Stöße groß ist gegen die Ausbeute der nur anregenden. Wenn man die von Hr. Bartels benutzte Annahme als allgemeingültig betrachtet, muß man folgern, daß in Methode 2 und 3 oberhalb der Ionisierungsspannung sogar nur Wiedervereinigungsleuchten beobachtet wird. Was man untersucht, wäre also im wesentlichen die Häufigkeit der Stoßionisationen und die Verteilung der von den wieder angelagerten Elektronen eingeschlagenen Rückfallwege. Allerdings ist dabei nicht ohne weiteres verständlich, warum nicht die so aufgenommenen Anregungsfunktionen aller Frequenzen bei derselben Geschwindigkeit ihre Maxima haben, nämlich dort, wo die Ionisation ihr Maximum hat. Jedenfalls ist noch eine Zusatzannahme notwendig, welche die Verteilung der Rückfallbahnen abhängig macht von gewissen Versuchsparametern (z. B. Ladungsdichte im Beobachtungsraum oder Stärke des dort herrschenden elektrischen Feldes) oder von der Geschwindigkeit der Stoßelektronen (von der die Anfangsgeschwindigkeit der Sekundärelektronen abhängt). Am einfachsten und naheliegendsten scheint mir hier zu sein, die Geschwindigkeit der zur Wiedervereinigung kommenden Elektronen relativ zum positiven Atomrest zur Erklärung heranzuziehen, da von dieser es abhängt, in welcher Bahn das rekombinierende Elektron gebunden wird, um von dieser dann unter Linienemission in der üblichen Weise weiter nach innen zu fallen. Eine zweite Folgerung bezieht sich auf die Theorie der Intensitätsverteilung in der Glimmentladung. Ich hatte früher im Gegensatz zu Hrn. Holm den Kathodendunkelraum mit Hilfe meiner Anregungsfunktion allein zu erklären versucht, möchte aber meine Ansicht jetzt dahin ändern, daß mir nun zum Teil eine Erklärungsmöglichkeit für den Helligkeitsunterschied zwischen Dunkelraum und Glimmlicht in Übereinstimmung mit Holm durch eine Reduktion des Wiedervereinigungsleuchtens im starken Dunkelraumfeld gegeben zu sein scheint. Insbesondere die Versuche mit künstlichen Dunkelräumen[1]) sind mit Holm so zu deuten und liefern einen direkten Beweis für die jedenfalls sehr angenäherte Richtigkeit der Annahme 1 von Bartels. Für eine strenge Beweisführung reichen die Holmschen Versuche mit Longitudinalfeldern zwar noch nicht aus, da in den künstlichen Dunkelräumen weder Sättigungsstrom herrscht noch auch Leuchtanregung durch langsame Elektronen ganz zu vermeiden ist; nach einigen von mir angestellten Vorversuchen würde man aber zum Ziel kommen, wenn man einen homogenen Kathodenstrahl durch ein Querfeld schießt. In der Glimmentladung dagegen ist die Sachlage, wie nebenbei bemerkt sei, viel verwickelter. Die Schärfe des Glimmsaums insbesondere läßt sich in der genannten Weise nicht verstehen. Wie inzwischen von Hrn. Klahre auf meine Veranlassung hin durchgeführte Rechnungen gezeigt haben, kommt man zu einer befriedigenden Erklärung für den Glimmsaum vielmehr durch die Annahme, daß im Glimmlicht sich Elektronen mit allen möglichen Geschwindigkeiten zwischen Null und Kathodenfallgeschwindigkeit in allen möglichen Richtungen (Diffusion und Rückdiffusion) bewegen und daß die langsamen sich rückläufig bewegenden gegen das Feld im Dunkelraum nicht anlaufen können, sondern auf einer kurzen Strecke zu Beginn des Dunkelraumfeldes abgebremst werden[2]).

Zusammenfassung: Die Verschiedenheit der Ergebnisse, die nach verschiedenen Methoden bezüglich der Form der Anregungsfunktion einer Spektrallinie erhalten werden, lassen sich verstehen auf Grund einer genaueren Diskussion dessen, was mit diesen Methoden gemessen wird; zugleich ergibt sich die Notwendigkeit, die Definition der Anregungsfunktion selbst schärfer zu fassen. Man muß unterscheiden zwischen der Anregungsfunktion eines Terms, d. h. der Hebungswahrscheinlichkeit auf diesen Term, und der Anregungsfunktion einer Spektrallinie, d. h. der Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den beiden zu der Linie gehörenden Termen. Die kinetische Methode (Sponer) mißt die erstere, die optischen Methoden (Hughess u. Lowe, Verf.) messen die letztere, jedoch nicht in eindeutig definierter Weise. Dies wird am anschaulichsten durch die Unterscheidung zwischen dem „Stoßleuchten", bei dessen Anregung das Atomelektron das Atom nicht verläßt und dem „Wiedervereinigungsleuchten", zu dessen Anregung vorherige Ionisation des Atoms notwendig

1) Holm u. Krüger, Phys. Zeitschr. 20. 1. 1919.
2) Anmerkung bei der Korrektur: Vgl. dazu die Notiz von Herrn Goldstein, Zeitschr. f. Physik 21, 252, 1924.

ist. Daraus, daß die optischen Methoden je nach den speziellen Versuchsbedingungen eine Mischung von Stoß- und Wiedervereinigungsleuchten, oberhalb der Ionisierungsspannung nach einer Annahme von Bartels sogar nur Wiedervereinigungsleuchten untersuchen, ist die Unbestimmtheit ihrer Ergebnisse zu verstehen.

Greifswald, Januar 1924.

(Eingegangen 31. Januar 1924.)

Zuschrift an die Schriftleitung.

Von H. Benndorf.

Seit mehr als 10 Jahren verwende ich in meiner Vorlesung und im Institutsbetrieb eine Bezeichnungsweise der elektrischen Maßeinheiten, die sich als durchaus praktisch, sehr bequem und leicht erlernbar erwiesen hat.

Aus diesem Grunde möchte ich sie den Fachgenossen zur Annahme empfehlen; sie ist aus untenstehender Zusammenstellung ohne weiteres verständlich.

Praktisches Maß-System	Bezeichnung des A.E.F.	C.G.S.-Einheit: El.-statisches Maß-System	C.G.S.-Einheit: El.-magnetisches Maß-System	C.G.S.-Einheit: Aussprache	
Ampère . .	A	Aes	Aem	A-es,	A-em
Coulomb . .	C	Ces	Cem	Zes,	Zem
Volt	V	Ves	Vem	Wes,	Wem
Ohm	Ω	Oes	Oem	O-es,	O-em
Siemens . .	S	Ses	Sem	Ses,	Sem
Henry . . .	H	Hes	Hem	Hes,	Hem
Farad	F	Fes	Fem	Fes,	Fem

Die Zusätze Mega, Kilo, Milli, Mikro erfolgen wie bei den Einheiten des praktischen Maß-Systems.

Physikalisches Institut der Universität Graz.

(Eingegangen 5. Dezember 1923.)

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Über die Frage der Feinstruktur ausgewählter Spektrallinien.

Von Ernst Lau.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

I. Feinstrukturuntersuchungen an der Balmerserie des Wasserstoffs.

a) Die älteren interferometrischen Messungen an der roten Wasserstofflinie H_α.

Die Feinstruktur der roten Wasserstofflinie H_α ist schon lange Gegenstand der Untersuchungen. Zuerst wurde ausschließlich die interferometrische Methode angewendet. Da es sich um die Messung eines Dublettabstandes handelt, wurden mit Hilfe eines Michelsonschen oder Perot-Fabryschen Interferometers die Ganguntersch iede gesucht, bei denen Interferenzringe besonders gut oder besonders schlecht sichtbar sind. Diese Messungen sind zwar sehr mühsam, zeigen aber gegenüber den später meist verwendeten Methoden sehr geringe Fehlerquellen. Zunächst seien die Resultate mitgeteilt (s. Tab.).

	$\Delta\lambda$ Å.-E.	$\Delta\nu$ cm^{-1}
Michelson u. Morley[1] .	0,11	0,254
Ebert[2]	0,132	0,307
Michelson[3]	0,14	0,32
Fabry u. Buisson[4] . . .	0,132	0,307
Meißner u. Paschen[5] .	0,124	0,288
Mittelwert	0,128	0,298

Beachtenswert an den Ergebnissen ist die gute Übereinstimmung aller Messungen: nur Michelsons Werte zeigen starke Schwankungen, was zum Teil an seinem Apparat, zum Teil aber auch an der Lichtquelle gelegen haben mag. Der Mittelwert der Michelsonschen Messungen beträgt 0,125 Å.-E., liegt also fast bei demselben Wert wie das Mittel aller übrigen Beobachter.

Als hauptsächlichste Fehlerquelle bei der Dublettmessung von H_α wird heute meist die Schrumpfung des Dublettabstandes infolge Überlagerung der Komponenten genannt. Nimmt man die Intensitätsverteilung als $i = e^{-x^2}$ an, so ergibt sich nach einer Rechnung von Oldenberg[6], sobald die Linienbreite, d. h. der Abstand der halben Intensitäten voneinander mindestens 0,8 des Abstandes der Komponenten be-

1) Michelson u. Morley, Phil. Mag. (5) **24**, 46, 1887.
2) Ebert, Wied. Ann. (N. F.) **43**, 800, 1891.
3) Michelson, Bur. intern. des poids et mesures. II, S. 139, 1895.
4) Fabry u. Buisson, C. R. **154**, 1501, 1912.
5) Paschen, Ann. d. Phys. **50**, 933, 1916.
6) Oldenberg, Ann. d. Phys. **67**, 253, 1922.

trägt, eine merkliche Schrumpfung des Komponentenabstandes. Diese Fehlerquelle ist aber aus einem besonderen Grunde bei den interferometrischen Messungen ausgeschaltet: Jede der Komponenten hat bei maximaler Deutlichkeit infolge der Überlagerung mit anderen Ordnungen ebensoviel Nachbarkomponenten auf der rechten wie auf der linken Seite, so daß der Schrumpfungseffekt sich aufhebt. Man kann also damit rechnen, daß die interferometrisch erhaltenen Messungen richtig sind.

b) Die neueren Messungen von H_α, H_β, H_γ, H_δ mit der Lummer- und Gehrcke-Platte, dem Stufengitter und dem Strichgitter in höheren Ordnungen.

Die hier verwendeten Apparate haben gegenüber dem Interferometer verschiedene Vorteile und Nachteile. Der Hauptvorteil ist, daß man die beiden Komponenten ohne Überlagerung durch andere Ordnungen vor sich hat und daß die Intensitätsverteilung der Dublettgruppe, falls die Auflösung des Apparates groß genug ist, aus einer Photographie direkt ermittelt werden kann. Die Nachteile der Anordnung sind weniger bekannt, sie müssen daher hier ausführlicher diskutiert werden. Sie sind übrigens alle bei sorgfältigem Arbeiten zu vermeiden. Man verfährt im allgemeinen so, daß man die Dublettpaare photographiert und dann mit dem Fadenkreuz den Ort des Maximums aufsucht. Zunächst kommt beim Photographieren ein sehr störender Fehler vor. Dieser übrigens bereits bekannte Effekt läßt sich gut an Fig. 1 erläutern, die zwei Schwärzungskurven gleichzeitig aufgenommener Interferenzbilder von H_α zeigt. Die beiden Kurven a und b entsprechen den Belichtungszeiten 1 und $^1/_2$. Mißt man die Abstände der Maxima aus, so ergeben sich für die Abstände in Å.-E. die in der Tabelle zusammengestellten Zahlen. Daß die beiden zusammengehörigen Maxima etwas gegeneinander verschoben sind, liegt an der Registrieraufnahme.

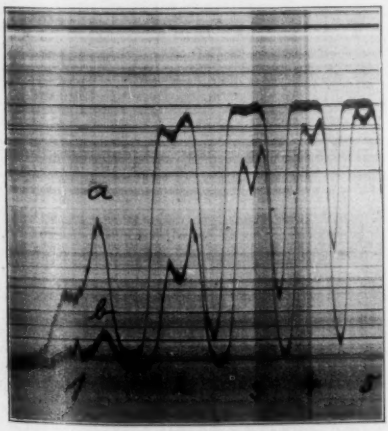


Fig. 1.

Nummer der Interferenzstreifen	1	2	3	4	5
Abstand der Dublettmaxima in Å.-E., bei der Intensität 1 . . .	—	0,128	0,137	0,140	0,138
und $^1/_2$ . . .	—	0,119	0,120	0,122	0,126

Man sieht aus der Tabelle, daß die Abstände der Maxima bei intensiveren Belichtungen erheblich größer ausfallen können als bei schwächeren Belichtungen. Zur Erklärung dieses Phänomens ist das Konzentrationsgefälle des Entwicklers während der Entwicklung heranzuziehen. Das Maximum der Schwärzung wandert in die Nähe geringerer Schwärzung, d. h. stärkerer Konzentration des Entwicklers. Die Fehler verschwinden bei sehr langen Entwicklungszeiten. Die geringeren Abstände der Maxima bei schwächeren Schwärzungen sind als die zuverlässigeren anzusehen[1]). Dieser aus dem Entwicklungsvorgang entspringende Fehler ist also vorhanden, mag man die Photographien wie hier photographisch registrieren oder einfach mit einem Fadenkreuz den Ort des Maximums aufsuchen.

Beim Einstellen des Fadenkreuzes auf das Maximum kommen noch einmal ganz ähnliche Fehler hinzu, wie sie durch die Entwicklung entstehen, weil auf der Netzhaut des Auges ähnliche Prozesse stattfinden wie auf der photographischen Platte[2]). Man kann dabei zwei verschiedene Fälle unterscheiden: der eine Fall

1) In diesem Zusammenhang fällt auf, daß der zuverlässigste Wert so sehr klein ist. Er beträgt 0,119 Å.-E. statt 0,126 Å.-E., wie wir sonst als besten Wert finden. Die Abweichung ist jedoch durch die Schrumpfung infolge von Überlagerung der benachbarten Intensitätsverteilungen begründet. Aus dem Kurvenpaar läßt sich nach dem Vorgange von J. Stark annähernd der Intensitätsverlauf feststellen. Es ergibt sich dabei unter vorsichtiger Berücksichtigung der soeben genannten Fehlerquellen ein Breitewert von 0,110 Å.-E für eine Komponente, d. h. die Breite ist um etwa 15 Proz. kleiner als der Dublettabstand. Eine derartige Breite verursacht nach Oldenberg eine Schrumpfung des Maximaabstandes um etwa 6 Proz. Unter dieser Voraussetzung berechnet man aus dem obigen Wert als effektiven Abstand nahezu denselben Wert, wie Gehrcke und Lau ihn bei der Temperatur — 94° fanden, wo kein Schrumpfungseffekt mehr in Betracht kommt. Nach dieser Überlegung wird erst recht deutlich, wie irreführend die Werte sind, die bei größeren Schwärzungen gemessen sind.

2) Gehrcke u. Lau, Zeitschr. f. Sinnesphysiologie 53, 174, 1921.

	Messungen unter Herabsetzung photographischer und physiologischer Fehlerquellen		Messungen, behaftet mit photographischen oder physiologischen Fehlerquellen, die im Sinne einer Vergrößerung des Wertes von $\Delta\nu$ wirken.						Messungen, deren Einzelheiten bisher unbekannt sind
Autoren	Michelson, Ebert, Fábry u. Buisson, Meißner	Gehrcke u. Lau (1922)	Gehrcke u. Lau (1920)	Mc Lennan u. Lowe (1921)	Wood (1922), Ruark (1923)	Merton	Geddes	Oldenberg	Mc Lennan u. Shrum (1923)
Lichtquelle und spektroskopische Apparatur	Kapillare, Interferometer	Weites Rohr in flüssiger Luft, Lummer-Gehrcke-Platte	Weites Rohr, Lummer-Gehrcke-Platte	Weites Rohr in flüssiger Luft, Lummer-Gehrcke-Platte	Weites Rohr, Gitter höhere Ordnungen	Kapillare, Stufengitter	Kapillare, Stufengitter	Kapillare, Stufengitter	?
Art der Messung	Beste Sichtbarkeit der Streifen usw.	Registrierphotometer nach Koch bei kleinen Schwärzungen	subjektive Schätzung der Maxima der Schwärzung					Intensitätskurve	?
Mögliche Fehler	—	—	photographische und physiologische					photographische	?

$\Delta\lambda$ in Å.-E. $\Delta\nu$ in cm^{-1}	$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$	$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$	$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$	$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$	$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$	$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$	$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$	$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$	$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$
$H\alpha$	0,128	0,298	0,126	0,293	0,126	0,293	0,154	0,36	—	—	0,145	0,34	0,146	0,34	0,140	0,32	—	0,33
$H\beta$	—	—	0,071	0,293	0,0695	0,294	0,085	0,36	—	—	0,093	0,39	0,078	0,33	—	—	—	0,36
$H\gamma$	—	—	0,0557	0,293	0,058	0,31	0,062	0,33	0,0584	0,307	—	—	—	—	—	—	—	0,37
$H\delta$	—	—	—	—	0,0432	0,36	0,049	0,29	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,36
$H\varepsilon$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,35

tritt ein, wenn zwischen den beiden Maxima keine oder doch nur eine sehr geringe Einsattelung der Kurven besteht, wie etwa bei der Fig. 1 bei den Interferenzstreifen 3 und 4. Es treten dann an den Knickstellen der Kurven Machsche Streifen auf, die als Maxima gesehen werden. Wird also ein derartiges Photogramm ausgemessen, so mißt man den Abstand zweier physiologischer Phänomene. Daß diese Erscheinung verhältnismäßig gesetzmäßig auftritt, sieht man aus der folgenden Tabelle, welche die Weite von $\Delta\lambda$ für die Linie H_γ angibt. Der Abstand der Maxima wurde hier ohne photographische Registrierung von ganz verschiedenen Autoren annähernd gleich gemessen.

		$\Delta\lambda$
Gehrcke und Lau[1] . .	1920	0,058 Å.-E.
Wood[2]	1922	0,0584 „
Ruark[3]	1923	0,0584 „

Gehrcke und Lau hatten dabei mit der Lummer-Gehrcke-Platte gearbeitet. Wood und Ruark dagegen mit einem Strichgitter in höheren Ordnungen. Sobald Gehrcke und Lau jedoch Aufnahmen mit den gleichen Apparaten photometrierten, stellte sich heraus, daß die Maxima infolge Schrumpfung des Dublettabstandes ca. 20 Proz. näher[4]) aneinander lagen. Der Abstand der physiologischen Streifen ist fast genau der effektive Abstand der Komponenten[5]).

Ein anderer Fall ist der, daß auf der ausgemesssenen Photographie eine deutliche Einsattelung zwischen den beiden Maxima besteht. Auch hier erscheinen bei subjektiver Messung mit dem Fadenkreuz die Abstände verbreitert. Dieser Fall ist von St. John und Ware[6]) am Sonnenspektrum näher untersucht worden. Sie untersuchten Dubletts von ähnlichem Abstand wie die hier besprochenen und fanden scheinbare Vergrößerungen bis zu 0,02 Å.-E., einen Fehler also von derselben Größenordnung, wie der durch den photographischen Effekt verursachte.

Nach diesen Erörterungen ist es klar, daß nur solche Messungen mit den Interferometermessungen konkurrieren können, bei denen die obigen Fehlerquellen berücksichtigt sind. Es ist unbedingt zu fordern, daß nicht nur photometriert wird, sondern daß auch gezeigt wird, ob die photographischen Fehlerquellen berücksichtigt sind. Werden die Fehlerquellen nicht berücksichtigt, so muß man als Meßresultat erhebliche Vergrößerungen der $\Delta\nu$-Werte (bis zu 40 Proz.!) erwarten, die die Messung unbrauchbar machen.

1) Gehrcke u. Lau, diese Zeitschr. **21**, 634, 1920.
2) Wood, Phil. Mag. **44**, 538, 1922.
3) Ruark, Astrophysik. Journ. **58**, 46, 1923.
4) Gehrcke u. Lau, Ann. d. Phys. **65**, 574, 1921.
5) Gehrcke u. Lau, Ann. d. Phys. **67**, 388, 1922.
6) St. John and Ware, Astrophysik. Journ. **44**, 14 ff., 1916.

c) Die Lichtquelle.

Die ersten Messungen wurden ausschließlich mit Wasserstoffkapillarröhren gemacht. In diesen Röhren ist meist nur H_α als scharfes Dublett zu erkennen, H_β ist bereits so breit, daß seine Struktur kaum noch zu erkennen ist. Gehrcke und Lau haben gefunden, daß in einem weiten Rohr auch H_β, H_γ, H_δ als Dubletts erzeugt werden und Messungen der Dubletts dieser scharfen Linien ausgeführt. Die Balmerlinien sind sehr empfindlich gegen elektrische Felder, besonders mit wachsender Seriennummer. Das steht im Einklang mit dem Verhalten der Linien beim Starkeffekt. Auch bei H_α ist, wenigstens bei sehr engen Kapillarröhren, ein solcher Verbreiterungseffekt möglich. Deshalb ist es gut, bei Messungen diese Tatsache zu berücksichtigen und weite Rohre zu nehmen. Mc Lennan und Lowe[1]), Wood, Ruark und Mc Lennan u. Shrum[2]) haben später mit einer entsprechenden Lichtquelle gearbeitet und gleichfalls H_γ noch als Dublett feststellen können.

d) Überblick über die bisherigen Messungen.

Bei einem Überblick über die Ergebnisse der Messung müssen wir diejenigen Messungen, die den obigen kritischen Anforderungen entsprechen, den andern gegenüberstellen, bei denen dies nicht der Fall ist. Aus der Tabelle (vgl. Seite 62) geht einerseits eine sehr gute Übereinstimmung der methodisch einwandfreien Messungen hervor, andererseits ergibt sich, daß alle anderen Messungen Fehler von der Größenordnung und der Richtung ergeben, wie sie den oben aufgestellten Fehlerquellen entprechen.

Bemerkenswert ist dabei, daß die Werte von Gehrcke und Lau aus dem Jahr 1920 (bei Zimmertemperatur der Lichtquelle) enge Übereinstimmung mit den Werten von 1922 (bei tiefer Temperatur der Lichtquelle) haben. Die weitgehende Übereinstimmung kommt dadurch zustande, daß bei der ersten Messung Schrumpfung und photographisch-physiologische Fehler einander kompensierten, ferner, weil nur die äußersten Interferenzstreifen zur Messung benutzt worden sind, wo die Fehler am geringsten sind.

1) Mc Lennan u. P. Lowe, Proc. Roy. Soc. A. **100**, 1217, 1921.
2) Mc Lennan u. Shrum, Nature **112**, 166, 1923, Nr. 2805.

e) Die Intensitätsverteilung der Komponenten der Balmerlinien.

Über die Intensitätsverteilung der Balmerlinien besteht in der Literatur eine Unstimmigkeit. Besonders ist der scheinbare Gegensatz zwischen den Messungen von Fabry und Buisson[1]) einerseits und Gehrcke u. Lau andererseits hervorzuheben. Fabry und Buisson schlossen aus ihren vorzüglichen Interferometermessungen, daß die auf Wärmebewegung der Molekeln beruhende Breite der Komponenten von H_α innerhalb der Beobachtungsfehler mit der der Linien des Viellinienspektrums des Wasserstoffs übereinstimmt. Bei genauerer Überlegung stellen sich die Resultate jedoch anders dar. Die Interferenzen der untersuchten Linien des Viellinienspektrums verschwanden bei einem Gangunterschied von 72000 Wellenlängen, die der Balmerserie (H_α) bei 50000. Nun entspricht nach Fabry und Buisson der Gangunterschied 72000 dem Breitewert des H-Atoms bei Zimmertemperatur. Fabry und Buisson nahmen nun an, daß sie in ihrem wassergekühlten Kapillarrohr Zimmertemperatur hätten, sie glaubten daher, den Breitewert von 72000 Wellenlängen Gangunterschied so deuten zu müssen, daß das Viellinienspektrum dem Wasserstoffatom bei Zimmertemperatur zuzuschreiben sei und daß der größere Breitewert der Komponenten von H_α auf eine elektrische Verbreiterung zurückzuführen sei. Sie kamen so zu der Ansicht, daß das Viellinienspektrum und die Balmerserie des Wasserstoffs denselben Träger hätten. Nach den neueren Erfahrungen ist es jedoch äußerst unwahrscheinlich, daß im Innern des von Fabry und Buisson verwandten Kapillarrohres Zimmertemperatur herrschte. Die Wärmekapazität des verdünnten Wasserstoffes ist so gering, daß momentane Erwärmung auf mehrere 100° bei Stromdurchgang viel wahrscheinlicher ist. Gehrcke und Lau[2]) haben durch Breitemessungen im Innern gewöhnlicher Geißlerröhren Temperaturen bis zu 1000° gefunden. Setzt man nun die Temperatur im Innern der Kapillare von Fabry und Buisson auf etwa 300° an, so ergeben sich für den Gangunterschied 72000 Wellenlängen die H_2-Molekeln, für den Gangunterschied 50000 Wellenlängen das H_1-Atom als Träger. Das Verhältnis der Breiten müßte sich auf Grund der verschiedenen Wärmebewegung genau wie $1:\sqrt{2}$ verhalten. Es verhält sich nach der Messung von Fabry und Buisson wie 1:1,44, was nahezu mit dem theoretischen Wert übereinstimmt. So gedeutet stimmen die verschiedenen Messungen und die Theorie sehr gut überein. Man sieht ferner, wie gut augenscheinlich die Perot-Fabrysche Interferenzmethode für Breitemessungen ist und wie zuverlässig die Messungen von Fabry und Buisson sind. Auch die Av-Messungen der beiden Autoren gewinnen durch diese Erwägung an Wert. Nach den Messungen von Fabry und Buisson besteht kein Grund zu der Annahme, daß die Intensitätsverteilung der Komponenten der Balmerserie durch andere Faktoren hervorgerufen ist als durch die Wärmebewegung der Molekeln.

Gehrcke und Lau haben mit verschieden weiten Röhren mit und ohne Kühlung durch flüssige Luft die Komponentenbreiten und die Intensitätsverteilung der ersten drei Linien der Balmerserie bei Temperaturen von ca. — 100°, 50°, 300° und 1000° mit der Lummer-Gehrcke-Platte untersucht. Auch nach ihren Messungen hat sich innerhalb der Fehlergrenzen stets eine Maxwellsche Intensitätskurve ergeben und es hat sich kein Grund zu der Annahme gezeigt, daß die einzelnen Komponenten nochmals zusammengesetzt sind. Auch sie fanden, daß die Linien des Viellinienspektrums entsprechend der Theorie schmaler sind als die der Balmerserie. Über die von Gehrcke und Lau[1]) veröffentlichte Kurve der Intensitätsverteilung von H_α bei Kühlung des Rohrs durch flüssige Luft sei noch kurz ein Umstand hervorgehoben. Die registrierte Kurve sieht viel schmaler aus, als es nach dem Anblick der nichtphotometrierten Interferenzstreifen glaubhaft erscheint. Der Grund dafür ist nun physiologischer Art. Bei der Betrachtung der Interferenzstreifen mit dem bloßen Auge wird das Maximum durch Kontrasteffekte abgebaut, ähnlich wie bei einer stark belichteten, nicht ausentwickelten Platte. Andererseits empfindet das menschliche Auge einen linearen Anstieg der Intensität als angenähert logarithmisch, so daß eine Intensitätsverteilung nach der Gaußschen Fehlerkurve für das Auge parabelartig mit stumpfer Spitze erscheint.

f) Das Intensitätsverhältnis der Komponenten der Balmerserie.

Das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten zueinander ist nach Gehrcke und Lau[2]) variabel, und zwar besteht eine Abhängigkeit von 2 Faktoren. Erstens: Bei einer Variation des Druckes im Geißlerrohr ändert sich das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten, und zwar bei H_α am meisten, bei den höheren

1) Siehe Anmerkung Seite 60.
2) Berl. Berichte **32**, 453, 1922.

1) Gehrcke u. Lau, Ann. d. Phys. **67**, Tafel I, 1922.
2) Gehrcke u. Lau, diese Zeitschr. **22**, 556, 1921.

Gliedern der Serie in geringerem Maße. Beifolgende Tabelle gibt eine Übersicht über diese Veränderlichkeit bei einem Rohr von etwa 2 cm lichter Weite und großer Länge.

	$H\alpha$	$H\beta$	$H\gamma$
J_k bei 0,1 mm Druck	1	1	1
J_l bei 0,01 mm Druck	1,5	1,11	1,05
Veränderung in Proz.	50	11	5

$\frac{J_k}{J_l}$ bedeutet das Intensitätsverhältnis der kurzwelligen zur langwelligen Komponente. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Änderung dieses Intensitätsverhältnisses mit dem Druck umgekehrt proportional dem Quadrat der Seriennummer ist.

Zweitens: Die lichte Weite des verwendeten Rohres ist maßgebend für das Intensitätsverhältnis und bei einem ca. 5 cm langen Rohr von etwa 1,5 mm lichter Weite ist die langwellige Komponente stärker. Gleichzeitig werden beide Komponenten verwaschener. Das Aussehen der Linie bleibt ziemlich unverändert, wenn man den Druck von 5 mm bis 0,1 mm variiert. Der Dublettabstand bleibt bei allen Intensitätsänderungen konstant.

g) Vergleich mit der Theorie.

Für die Dublettserie des Wasserstoffs gibt es bisher keine theoretische Deutung, die als befriedigend anzusehen wäre. Die am meisten bekannte Theorie dürfte die von Sommerfeld[1]) entwickelte sein. Sie ergibt jedoch einen größeren Dublettabstand und eine kompliziertere Zusammensetzung des Dubletts, als beobachtet wurde. Auch die Kramerschen[2]) Überlegungen können zur Erklärung nicht herangezogen werden, da die beobachteten Komponenten einfach sind. Sommerfeld selbst hat übrigens bemerkt, daß die Theorie besonders den Ergebnissen über die Abhängigkeit der Intensität des Wasserstoffdubletts vom Druck nicht gerecht werde[3]). Bothe[4]) hat eine Anpassung der Theorie an die Erfahruug versucht, indem er die relativistische Korrektion, die den zu großen Dublettabstand ergibt, wegen der nicht translatorischen Bewegung für unzulässig erklärt. Durch diese Erklärung wird jedoch nicht die Schwierigkeit beseitigt, daß die tatsächlichen Wasserstofflinien einfacher sind, als sich aus Sommerfelds Theorie ergibt. Übrigens gibt es noch andere Einwände gegen die Sommerfeldsche Theorie. Die neueren Untersuchungen über den Zeemaneffekt der Balmerlinien haben das unzweifelhafte Ergebnis gehabt, daß diese Linien einen anomalen Zeemaneffekt zeigen[1]). Durch diese Tatsache wird das Wasserstoffdublett in engste Analogie zu den Alkalilinien gebracht, eine Tatsache, die für die weitere Theoriebildung von größter Wichtigkeit ist[2]).

Es sei auch noch auf die Theorie von Silberstein[3]) hingewiesen. Sie deckt sich jedoch mit der Erfahrung weniger gut als die von Sommerfeld.

Gehrcke hat einen Ansatz zu einem modellmäßigen Verständnis der Feinstruktur gegeben[4]). Er denkt sich eine Ätherstruktur in der Nähe des positiven Kerns. Seine Anschauungen scheinen noch sehr entwicklungsfähig zu sein.

II. Die Feinstruktur der Serienspektren des ionisierten Helium.

Beim Helium sind bisher zwei Serien auf Feinstruktur untersucht. Die Fowler-Serie und die Pickering-Serie.

a) Die Fowler-Serie besteht im wesentlichen aus einer Triplettserie mit konstanten $\Delta\nu$-Werten. Bei den Linien 4686 und 3203 sind noch andere lichtschwache Linien beobachtet, auf die später kurz eingegangen wird. Folgende Tabelle bringt eine Übersicht über die Messungen Paschens[5]) an diesem Triplett.

Liniengruppe	Beob. in A.-E.	$\Delta\lambda$ (A.-E.)	$\Delta\nu$ cm^{-1}	$\frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_{\text{Temp.}}}$	$\Delta\nu$ cm^{-1} berechnet nach Sommerfeld
4686	4685.809	0,105	0,48	1,6	0,58
	5,703	0,315	1,44	4,9	1,79
	5,388				
3203	3203,165	0,054	0,52	1,8	0,58
	3,111	0,159	1,55	5,3	1,79
	2,952				
2733	2733,345	0,058	0,51	1,73	0,58
	3,307	0,118	1,58	5,4	1,79
	3,189				
2511	2511,249	0,033	0,52	1,8	0,58
	1,216	0,099	1,57	5,4	1,79
	1,117				
2385	2385,440	0,026	0,46	1,86	0,58
	5,414	0,088	1,54	5,3	1,79
	5,326				

1) Vgl. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 2.—3. Aufl., Braunschweig, Kapitel über Feinstruktur.
2) Kramer, Zeitschr. f. Physik **3**, 199, 1920. Eine Schrumpfung des Dubletts infolge Starkeffekt ist bisher nicht nachgewiesen.
3) Diese Zeitschr. **22**, 556, 1921 (Diskussionsbemerkung).
4) Bothe, Die Naturwissenschaften 11, 45, 1923.

1) Erochin, Ann. d. Phys. **42**, 1054—1060, 1913. Oldenberg s. o., besonders Försterling u. Hansen, Zeitschr. f. Physik **18**, 26, 1923.
2) Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien, 3. Aufl., S. 603.
3) Silberstein, Proc. Roy. Soc. A. **98**, 1, 1921.
4) Gehrcke, diese Zeitschr. **21**, 378—381, 1920.
5) Paschen, Ann. d. Phys. **50**, 901, 1916.

Man sieht, daß dieses Triplett merklich konstante $\Delta\nu$-Werte hat. Nach den Ausführungen im vorigen Abschnitt wird man den ersten $\Delta\nu$-Wert als den kleinsten für den richtigsten halten können. Bei den anderen Linien ist auf scheinbare Vergrößerungen des $\Delta\nu$-Wertes aus meßtechnischen Gründen zu rechnen.

Wir fügen hier sogleich eine Diskussion der Theorie an. Die $\Delta\nu$-Werte, die sich nach den Sommerfeldschen Rechnungen ergeben, sind durchweg größer als die beobachteten. Dies erklärt sich nach Sommerfeld-Kramer aus dem Umstand, daß jede dieser Triplettlinien aus einer größeren Zahl anderer Linien zusammengesetzt sind, die nach dem Auswahlprinzip so in der Intensität verschieden sind, daß sich die $\Delta\nu$-Werte dadurch verringern. Diese Auffassung ist für die Liniengruppen 4686 und 3203 vielleicht noch möglich, trotzdem sich auch hier in den feineren Einzelheiten Differenzen ergeben. Man kommt aber zu den größten Schwierigkeiten von der Linie 2733 an, wo die übergelagerten Satelliten so eng zusammenliegen, daß sie den Ort des Maximums nur noch unwesentlich beeinflussen können. Bei der Linie 2385 soll jede Linie des Tripletts aus einem Oktett bestehen, das aber nur einen Wellenlängenbereich

$$\Delta\lambda = 0{,}0091 \text{ Å.-E.}$$

einnimmt. Die hier möglichen Korrektionswerte sind so klein, daß an eine Anpassung der Theorie an die Erfahrung nicht zu denken ist. Die Betrachtung ist zwingend, auch wenn man vernachlässigt, daß die gemessenen Werte vermutlich noch etwas zu groß sind.

Sommerfeld hat unter Zugrundelegung des „idealen" Wasserstoffdubletts die Abstände der „a" Komponenten berechnet auf

$$\text{II}a - \text{I}a = 8\left(\tfrac{\alpha}{3}\right)^4 \Delta\nu_{H\,\text{th.}} = 1{,}58\, \Delta\nu_{H\,\text{th.}}$$

$$\text{III}a - \text{II}a = 24\left(\tfrac{\alpha}{3}\right)^4 \Delta\nu_{H\,\text{th.}} = 4{,}74\, \Delta\nu_{H\,\text{th.}}$$

Diese Werte bestätigen sich aber nicht, wenn man den Sommerfeldschen Wert

$$\Delta\nu_H = 0{,}36 \text{ cm}^{-1}$$

einsetzt.

Setzt man jedoch den Wert des Wasserstoffdubletts von Gehrcke und Lau

$$\Delta\nu_H = 0{,}29 \text{ cm}^{-1}$$

ein, so erhält man nahezu den tatsächlichen Wert der Abstände gerade bei der am zuverlässigsten gemessenen Linie 4686. Man kann dann, wie man sieht, auf das Auswahlprinzip verzichten.

Man wird vielleicht hiergegen einwenden, daß die Funkenaufnahme gerade dieser Linie der Theorie günstiger ist. Es tritt bei Funkenentladung besonders noch eine Linie 4685,307 hinzu. Ob die letztere Linie jedoch überhaupt zu dieser Gruppe gehört, dürfte zweifelhaft sein[1]). Es zeigt sich nämlich in dieser Gegend bei Funkenentladung eine große Zahl von Linien, die gar nicht mehr zu der Serie gehören, und es kann sehr wohl die Linie 4685,307 eine dieser Linien sein.

b) Die Pickering-Serie besteht nach der Erfahrung im allgemeinen aus einem Dublett mit konstantem $\Delta\nu$-Wert[2]).

Liniengruppe	Beobachtete Linien	$\Delta\lambda$ (Å.-E.)	$\Delta\nu$ cm^{-1}
6560	6560,130		
5411	5411,551 5411,290	0,261	0,89
4859	4859,342 4859,135	0,207	0,87
4541	4541,612 4541,436	0,176	0,85
4339	4338,694 4338,536	0,148	0,79
4200	4199,857 4199,68?	0,177	1,0
4100	4100,049? 4099,913?·	0,136	0,8

Die langwelligere der Dublettlinien war gelegentlich spurenweise als Dublett aufgelöst.

Unter Zugrundelegung der Sommerfeldschen Theorie müßte die Serie aus einem Quartett bestehen, wobei jede Linie des Quartetts[3]) aus einer größeren Anzahl Linien zusammengesetzt sein würde. Drei der Liniengruppen des Quartetts liegen so nahe aneinander, daß sie zu einer Linie verschmelzen können. Der größte Abstand, der z. B. bei der Linie $\lambda = 4541$ nach der Theorie vorkommen müßte, wäre

$$\Delta\lambda = 0{,}249 \text{ Å.-E.}$$

Das größte $\Delta\lambda$, was bei dieser Linie 4541 gemessen worden ist (äußerer Rand der langwelligeren Komponente bis zum Maximum der kurzwelligeren Komponente), beträgt 0,194 Å.-E. Man sieht, auch hier bleiben die gemessenen Werte hinter den theoretischen um mehr als 20 Proz. zurück. Bei den anderen Linien liegen die Verhältnisse ähnlich.

Zusammenfassend kann man sagen, daß sich auch von den Heliumaufnahmen aus kein Zweifel an der Richtigkeit des empirischen $\Delta\nu_H$-Wertes ergibt. Unser $\Delta\nu_H$-Wert (0,29 cm^{-1}), kombiniert mit den Sommerfeldschen Formeln, ergibt leidliche Übereinstimmung mit der Erfahrung.

1) Diesen Hinweis verdanke ich Herrn Leo, der in der Reichsanstalt über das Heliumspektrum arbeitet.

2) Vgl. Paschen, l. c.

3) Näheres hierüber in Paschens mehrfach zitierter Abhandlung.

c) Relativitätskorrektion. Geht man von einer Serie des ionisierten Heliums zu einer andern über, so muß nach Bohr bei der Berechnung der Wellenlänge der Linien eine Relativitätskorrektion berücksichtigt werden. Läßt man das Relativitätsglied (die eckige Klammer) in Bohrs Formel

$$r = N \frac{M}{M+\mu}\left(\frac{E}{e}\right)^2\left(\frac{1}{i^2}-\frac{1}{k^2}\right)\cdot\left[1+\frac{\alpha^2}{4}\left(\frac{E}{e}\right)^2\left(\frac{1}{i^2}+\frac{1}{k^2}\right)\right]$$ [1])

fort und bestimmt N_{He} aus 4686 Å.-E. (Fowlerserie), so wird die Linie $\lambda = 4339$ Å.-E. (Pickeringserie) um 0,025 Å.-E. kleiner berechnet als mit Berücksichtigung der Relativität.

Die Komponente, die bei $\lambda = 4339$ der Kreisbahn entspricht, müßte nach Paschen mit der Relativitätskorrektion sein: 4338,734, ohne Relativitätskorrektion dagegen: 4338,709.

Gemessen ist von Paschen in der Gegend eine Linie 4338,694, Grenzen der Linie 4338,729 und 4338,657. Diese Linie ist bei einer Aufnahme in der dritten Ordnung aufgelöst gefunden in die Linien 4338,667 und 4338,709. Andere Werte sind nicht angegeben. Man sieht, daß keiner der gemessenen Werte den von der Relativitätskorrektion geforderten Wert erreicht! Die wesentlich in Betracht kommende Messung in der dritten Ordnung ergibt sogar einen Wert, der genau dem berechneten Wert ohne Relativitätskorrektion entspricht. Wenn Paschen trotzdem glaubt, die Relativitätskorrektion sei bestätigt[2]), so liegt das daran, daß er auf Grund der zu großen Feinstrukturkonstante, die er aus seiner Funkenaufnahme $\lambda = 4686$ Å.-E. fand[3]), auf die Anwesenheit einer Linie in der gesuchten Gegend bei 4338,734 Å.-E. schließt; beobachtet hat er jedoch diese Linie nicht. Man hat an der Hand des experimentellen Materials den Eindruck, als ob allgemein im Atominnern unter Voraussetzung der Richtigkeit der Bohrschen Ideen die „relativistische" Korrektion kleiner beobachtet wurde, als nach den Rechnungen zu erwarten ist.

III. Die Feinstruktur der Röntgenstrahlen.

In engem Zusammenhang mit der Feinstruktur des Wasserstoffs und des Heliums steht die Feinstruktur der Röntgenspektren, insbesondere die L-Dublette. Sommerfelds Formel für L-Dublett bei Röntgenstrahlen lautet:

$$\Delta\nu_L = \Delta\nu_H (Z-s)^4.$$

1) Über die Bedeutung der einzelnen Buchstaben siehe Paschens Arbeit S. 907.
2) Ebenda S. 931.
3) Ebenda S. 910.

Diese Formel enthält als Variable $\Delta\nu_H$. Sommerfeld setzt seinen theoretischen Wert $\Delta\nu_H$ gleich 0,36 cm^{-1} ein und gibt ihm in Abhängigkeit von der Ordnungszahl einen Gang, der sich nahezu durch die höheren Glieder der relativistischen Gleichung[1]) darstellen läßt. s ist der Abschirmungsfaktor, er erhält den konstanten Wert 3,5. Wir können natürlich ebensogut unseren Wert für $\Delta\nu_H = 0{,}29$ cm^{-1} einsetzen und erhalten dann als Abschirmungsfaktor $s = 2$, der nach den Bohrschen Vorstellungen wahrscheinlicher ist[2]). Es ergibt sich dann gleichfalls für $\Delta\nu_H$ ein Gang, der aus nebenstehender Fig. 2 ersichtlich ist.

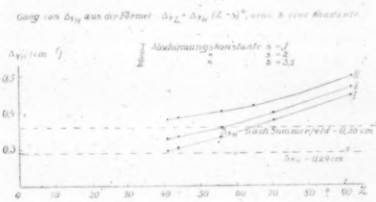


Fig. 2.

Man kann jedoch noch ganz anders vorgehen. Man kann $\Delta\nu_H$ konstant lassen und s variabel annehmen. Dieses Verfahren rechtfertigt sich physikalisch insofern, als in der Moseleyschen Gleichung $\sqrt{\frac{\nu}{N}} = a(Z-s)$ ebenfalls ein Wert $Z-s$ vorkommt. Setzt man in diese Gleichung die aus obiger Gleichung bei konstantem $\Delta\nu_H$ gewonnenen Werte ein, so bekommt man bei graphischer Darstellung für die K-Linien und für L_β und L_δ nahezu eine Gerade statt der bisher gekrümmten Linien. Für große Z-Werte wird dann der Wert s negativ, was vielleicht heißen könnte, daß das Feld der Atome mit größeren Ordnungszahlen schneller als die Kernladung zunimmt, ein Fall, der nur eintreten kann, wenn die Elektronenhülle für die in Betracht kommenden Emissionsgegenden nicht kugelsymmetrisch ist.

Man kann schließlich auch den Weg einschlagen, daß sowohl s als auch $\Delta\nu_H$ variabel angenommen wird. Auch hierfür lassen sich Gründe angeben, jedoch soll auf nähere Einzelheiten hier nicht eingegangen werden. Wir ziehen hier nur den Schluß, daß aus der Feinstruktur der Röntgenstrahlen hochatomiger Elemente bisher kein sicherer Rückschluß auf die

1) Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien, 3 Aufl., S. 356.
2) Dieses Resultat ergab sich in einer Diskussion mit Herrn W. Bothe.

Feinstrukturkonstante des Wasserstoffs gezogen werden kann.

Zusammenfassung.

Die neuen Ergebnisse, die sich aus der kritischen Sichtung des Materials ergeben haben, sind folgende:

1. Die Interferometer-Messungen an der roten Wasserstofflinie haben eine besondere Bedeutung für die Bestimmung des $\Delta\nu_H$-Wertes, weil bei ihnen alle Fehlerquellen (mit Einschluß des Schrumpfungseffektes infolge Überlagerung benachbarter Komponenten) fortfallen. Der Mittelwert aus allen Messungen beträgt

$$\Delta\nu_H = 0{,}298 \text{ cm}^{-1}$$

(nach der Theorie von Sommerfeld 0,365 cm^{-1}).

2. Bei Messungen mit Stufengitter, Lummer-Gehrcke-Platte und Strichgitter treten photographische und physiologische Fehlerquellen auf, die im Sinne einer scheinbaren Vergrößerung (bis 40 Proz.) des Dublettabstandes wirken.

3. Die Messungen von Gehrcke und Lau, die die Fehlerquellen praktisch ausgeschaltet haben, ergaben nahezu denselben Wert von $\Delta\nu_H$ wie die interferometrischen Messungen, die übrigen Messungen ergaben Vergrößerungen des Wertes, die sich aus den Fehlerquellen erklären lassen.

4. Von den Linien des ionisierten Heliums (Fowler- und Pickering-Serie nach den Messungen Paschens) spricht nur die Funkenaufnahme der Linie 4686 für einen $\Delta\nu_H$-Wert, der der Sommerfeldschen Theorie entspricht, jedoch treten bei Funkenaufnahme sehr viele andere Linien in der Nähe dieser Liniengruppe auf, so daß eine sichere Zuordnung der Linien nicht möglich ist.

5. Alle Messungen an den übrigen Linien des ionisierten Heliums sprechen dafür, daß der $\Delta\nu_H$-Wert kleiner ist als berechnet.

6. Die Relativitätskorrektion in den Bohrschen Gleichungen für das Heliumspektrum muß als nicht bestätigt angesehen werden.

7. Die Messungen an den Röntgendubletts hochatomiger Elemente lassen keinen sicheren Rückschluß auf den Wert von $\Delta\nu_H$ zu.

(Eingegangen 23. Januar 1924.)

BESPRECHUNGEN.

F. Auerbach, Entwicklungsgeschichte der modernen Physik. VIII u. 344 S. Berlin, Julius Springer. 1923. M. 8.—, geb. M. 10.—.

Die Idee, welche diesem Buche zugrunde liegt, ist eine gewiß allgemein als gut anerkannte; denn das ist es doch wohl, was man von einer Geschichte der Physik erwarten soll, daß sie eine Entstehung der Probleme und ihrer Lösungen gibt. Die meisten allgemeinen Geschichten der Physik der letzten 50 Jahre gaben eine Geschichte bedeutender Physiker, aber keine Geschichte der Physik. Darum wird man dies Buch Auerbachs begrüßen als einen wirklichen Versuch, eine Geschichte der Physik zu schreiben. Es hält sich fern von den Lebensgeschichten der Forscher und ordnet nur nach den Materien. Die Ordnung trifft der Verfasser so, daß er in einem allgemeinen Teil eine Übersicht über die Gesamtentwicklung geben will, in 10 Kapiteln, die von den ersten Ideen über Raum und Zeit bis zur Relativitätstheorie führen. Dem folgt ein zweiter spezieller Teil, wo in 7 Kapiteln Einzelprobleme, die besondere Bedeutung gehabt haben, noch etwas eingehender, als es in dem allgemeinen Teil möglich war, behandelt werden. Es ist so auf den 344 Seiten ein gewaltig großer Stoff zusammengedrängt; denn, da der Verfasser bis zum Jahre 1922 die Probleme verfolgen will, muß das Buch eigentlich auch ein vollständiges Lehrbuch der Physik, wenn auch in kürzester Form sein. Es ergibt sich daher wohl von selbst, daß die Darstellung durchweg recht aphoristisch sein muß, sonst würde das Buch wohl den drei- bis vierfachen Umfang erhalten haben. Der Verfasser sagt freilich, er habe nicht entfernt an eine „Geschichte der Physik" gedacht, sondern die Idee der Entwicklung bis zur Gegenwart ausschließlich im Auge gehabt. Nun nach meiner Ansicht ist gerade dies das Wesentliche bei einer guten Geschichte. Es versteht sich darum von selbst, daß der Verfasser Abwege, welche auch in der physikalischen Forschung nicht ausgeschlossen sind und bisweilen jahrzehntelang die Untersuchungen gehemmt haben, einfach übergeht. Das ist nur zu begrüßen. Aber nun entsteht die Frage, für wen ist das Buch besonders gedacht. Ist es für „alle, welche sich für Physik interessieren", gedacht, dann muß es so abgefaßt sein, daß diese weiten Kreise es verstehen können. Das ist aber bei dem zusammengedrängten Stoff sehr schwierig und ich glaube nicht, daß jemand, der nicht wirklich Physik studiert hat, imstande ist, sich aus der Darstellung nun ein zutreffendes Bild zu machen, um was es sich eigentlich handelt. Ist das Buch aber für Physiker geschrieben, d. h. solche, die es werden wollen, so müssen 3 Forderungen aufgestellt werden, daß erstens wichtige Gebiete moderner Forschung, wenigstens so weit berücksichtigt werden, daß ein zutreffendes Bild des fraglichen Gebiets erhalten wird. Das ist z. B. für die Atomforschung, für die photoelektrischen Untersuchungen und manche andere zweifellos nicht erreicht. Zum anderen hat der in der Physik Arbeitende keinen Nutzen davon, daß ihm eine Reihe von Namen genannt wird, mit einer Jahreszahl, von solchen Männern, die sich mit der Sache einmal beschäftigt haben, wenn er nicht erfährt, was der Einzelne gemacht hat, oder wenigstens ein Zitat findet, wo er die Arbeit suchen kann. Nur in einzelnen Fällen weiß man, daß dieser oder jener stets in einem bestimmten Journal publiziert hat, kann also durch die beigesetzte Jahreszahl die fragliche Arbeit bald finden. Es gibt aber viele Forscher, die in sehr verschiedenen Zeitschriften ihre Resultate niedergelegt

haben und dann ist es eine mühsame, oft kaum zu leistende Arbeit, die gesuchte Abhandlung zu finden. Es wäre darum sehr zu wünschen, daß der Verfasser in einer neuen Auflage statt der Jahreszahlen, die meistens zu den Namen gesetzt sind, die Zitate so andeutete, daß man die Arbeiten finden könnte. Endlich drittens muß aber die Forderung aufgestellt werden, daß die Namen und Jahre richtig sind, und diese Forderung gilt für jeden Leserkreis, sonst muß ein verkehrtes Bild der Entwicklung entstehen.

In bezug auf letztere Forderung greife ich nun aus der großen Fülle zu beanstandender Angaben einige heraus. Auf S. 3 sagt der Verfasser, wenn die Theorie des Magnetismus schon vorhanden gewesen wäre, würden die älteren Beobachter nicht mit Zylindern, sondern mit Kugeln usw. gearbeitet haben. Nun haben die beiden ältesten Forscher auf diesem Gebiet Peregrinus 1269 und Gilbert 1600 bereits fast ausschließlich mit Kugeln gearbeitet und die Zweipoligkeit, die Kraftlinien usw. gerade an den Kugeln entdeckt. — Auf S. 10 sagt der Verfasser, das Trägheitsgesetz sei von Galilei schon aufgestellt. Ich weiß nicht, worauf er sich da stützt. Die vis inertiae ist zuerst sehr ausführlich und richtig von Kepler in seiner Astro-nova 1609 eingeführt, in seinem Prodromus 1596 schon angedeutet, jedenfalls früher als bei Galilei. Denn wenn man selbst Galileis Sermones de motu gravium heranziehen wollte, obgleich darin das Trägheitsgesetz als solches gar nicht vorkommt, so ist diese Arbeit gar nicht mit einer festen Jahreszahl zu verbinden, veröffentlicht ist sie ja erst durch Albèri 1842. — S. 12 heißt es: „Der Begriff der Energie wird schon von Th. Young 1807 eingeführt" — und: Im 18 Jahrhundert, als das Wort Energie noch nicht gefunden war". In Keplers Astro-nova wird die „Energie" ἐνεργεία bereits für Arbeitsleistung gebraucht, ebenso bei Euler. — Nach S. 19 hat Demokrit 420 ein atomistisches Weltbild gezeichnet. Es ist das freilich eine Behauptung, die sich in zahllosen, besonders englischen Büchern findet. Man beruft sich dann auf Lucrez, aber diese lateinischen Quellen sind meist unrichtig, so auch hierbei. Der erste, welcher ein wirklich atomistisches Weltbild aufstellte, war Anaxagoras 499 bis 425. Zu S. 31: Ritters Entdeckung der Elektrolyse fällt in das Jahr 1799 (Gilberts Ann. II, S. 80) und ist Nicholson und Carlisle zweifellos bekannt gewesen bei ihren Arbeiten 1800, wie Gilbert 1801 bereits hervorhebt. Zu S. 79. Die ersten Versuche, die Geschwindigkeit der Elektrizität in Leitern zu messen, sind nicht von Wheatstone 1834, sondern von Le Monnier 1746/47 in Paris gemacht, und zwar besser als von Wheatstone, Le Monnier kann freilich die Zeit nicht messen, aber er findet, daß die Ausbreitung nicht instantan ist, nur zu schnell für seine Meßapparate. Diese Versuche sind dann sehr ausgedehnt von Watson wiederholt mit gleichem Erfolge. — Zum Gravitationsgesetz S. 81 ist zu bemerken, daß Kepler bereits in seiner Astro-nova und harmonices mundi nicht nur das Produkt der Massen, sondern auch den Divisor r^2 untersucht, also $\frac{m \cdot m'}{r^2}$; aber er verwirft dann diese Formel aus anderen Gründen. Newton hatte es also recht leicht, diese Formel wieder aufzustellen, zumal Kepler auch gerade die Mondbewegung herangezogen hatte. — In bezug auf die Leitfähigkeit für Wärme ist nicht Ingenhouss 1789 der erste, sondern Newton, der seine Erkaltungsmethode 1701 darauf gründet. — Zu S. 108 ist zu bemerken, daß schon bei Grove, Phil. Trans. 1852, Kathodenstrahlen beobachtet sind, Plücker hat die Sache von 1858 bis 61 aber genauer untersucht. Und für die Konvektionstheorie wäre wohl auch Zöllner 1870 zu nennen. Daß S. 112 bei den Glüh-trahlen gerade die ersten und wesentlichsten Bearbeiter dieses Gebietes, Elster und Geitel (1882—1892), nicht genannt werden, ist wohl nur ein Versehen. — Das Lord Kelvin 1854 auf S. 116 zugeschriebene Resultat, daß der Äther so wenig dicht sein müsse, daß er die Bewegung der Himmelskörper in keiner Weise beeinflusse, ist sehr ausführlich und rechnerisch begründet von L. Euler 1745. — Die S. 122 3 genannten Vorläufer des Kirchhoffschen Gesetzes haben sämtlich nicht das geringste Recht sich als solche zu gebärden, dagegen fehlt der einzige, der dem Gesetz experimentell völlig nahe kam, ohne es zu finden, nämlich Foucault, Archiv des sciences phys. X, 1849 S. 223. — Ebenda ist auch zu bemerken, daß Kirchhoff sein Gesetz nicht mit zwei Natriumflammen fand, sondern mit dem Drummondschen Kalklicht und der mit Kochsalz beschickten Alkoholflamme. Zu S. 132 ist zu sagen: Der erste, der das Brechungsgesetz fand, und zwar auf die gleiche Weise, wie es von Snellius gefunden wurde, durch das Sichtbarmachen einer Münze (Ringes) über den Rand eines Gefäßes durch eingeschüttetes Wasser, war Kleomedes (um 30 v. Chr.). Das bei Snellius angegebene Jahr 1626 ist das seines Todes; wann er das Gesetz gefunden hat, ist bis heute nicht festgestellt. Huygens sagt in seiner Dioptrik, das Manuskript von Snellius sei nie publiziert. — Daß S. 138 für die Lehre von der Umwandlung der Elemente gerade die ersten Entdecker Elster und Geitel (1899, Wied. Ann. 69, S. 88) nicht genannt werden, obwohl sie das von Rutherford und Soddy formulierte Zerfallsgesetz ganz unzweideutig aussprechen, ist recht bedauerlich. — Auf S. 145 ist die Abb. 53b heute doch nicht mehr zutreffend und die wesentlichen Bedenken gegen die Vorstellung vom Heliumatom sind nicht von Rau, sondern von J. Franck begründet. — Auch für die elementaren Bausteine (S. 148) kommen die X_3-Kerne doch wohl nicht mehr in Frage, sondern außer den H-Kernen höchstens noch He-Kerne. Aber es wäre hier wohl am Platze gewesen, den ersten zu nennen: W. Prout 1815, der in divinatorischer Voraussicht den einheitlichen Aufbau der Elemente aus Wasserstoff behauptete. Warum wird auf S. 162 bei der Ausdehnungskurve des Wassers nicht Scheel genannt, der die Frage definitiv abgeschlossen hat? — Auf derselben Seite wird behauptet, daß die Academia del Cimento 1692 die Zusammendrückbarkeit des Wassers festgestellt habe; die Accademia del Cimento ist aber bereits 1667 aufgehoben. Der Gelehrte, welcher dies feststellte, war Renaldini, und die nicht genannten Experimentatoren Abich und Zimmermann haben vor Canton den exakten Beweis geliefert. Der Name Piezometer stammt nicht von Cerstedt, sondern von Colladon und Sturm, aber die ersten wirklichen Messungen haben nicht diese, sondern Perkins (Schweigg. Journ. 49, S. 186) ausgeführt. S. 166 wird behauptet, die ersten Beobachtungen über die Spannung des Wasserdampfes habe Bétancourt 1792 gemacht, während die erste Beobachtung von Heron (etwa 135 v. Chr.) gemacht ist, dann ausgedehnte Versuche von Papin (Act. erud. 1682 u. 1690), Ziegler 1759, besonders für Temperaturen über 100° von James Watt 1759—1769 in Robinsons mechanical Phil II, und endlich sind die Untersuchungen von Schmidt (Grens Neues Journ. IV) 1798 viel sauberer als die von Bétancourt. Die Behauptung (S. 168), daß die technische Benutzung überhitzten Wasserdampfes wenig erfolgreich gewesen sei, wird doch wohl von

keinem Maschineningenieur anerkannt. Die arithmetische Temperaturskala (S. 172) ist von Philo (etwa 150 v. Chr.) bei seinem Thermoskop eingeführt, Galilei ist ganz unschuldig daran. Die Idee von Maxwell (S. 182) stammt von L. Euler 1745. — Bei dem Parallelogramm der Kräfte (S. 195) hätte in erster Linie Heron genannt werden müssen, der zuerst eine Kraft in zwei senkrechte Komponenten zerlegt hat (Opera II, S. 90). Bei demselben ist auch das Prinzip der virtuellen Verrückungen zuerst angewandt und vor Ubaldi hat es Leonardo da Vinci benutzt. Daß Galilei 1608 das Trägheitsprinzip vorgeahnt habe, ist oben schon richtig gestellt, aber wie das Jahr 1608 begründet werden soll, ist mir völlig unverständlich; überhaupt sind die Zeitangaben häufig sehr willkürlich von dem Verfasser eingesetzt, so wird bei Aristoteles auf S. 180 das Jahr 335 v. Chr., auf S. 198 das Jahr 365 angegeben, da Aristoteles 384 geboren ist, kann das Jahr 365 nicht richtig sein, denn er besuchte damals die Schule des Platon. In welchen Jahren Aristoteles seine verschiedenen Werke geschrieben hat, ist völlig unbekannt, jedenfalls nicht vor 348, aber ein bestimmtes Jahr ist für keine Arbeit anzugeben; so wird S. 201 bei Ibn Yunis das Jahr 990 gesetzt, aber Ibn Yunis lebte 1156—1242 (E. Wiedemann, Beitr. IV, 1805) und viele andere verkehrte Zahlen. — Das zweite Newtonsche Bewegungsgesetz (S. 196) findet sich schon bei Kepler, astr. nova 1609. Die Definition und ausgedehnte Benutzung des Schwerpunkts stammt von Archimedes, nicht von Huygens. — Daß bei dem Satz von der Erhaltung der Energie (S. 198) Leibniz (acta erud. 1686) nicht genannt wird, sondern Joh. Bernoulli, der nachgewiesenermaßen die ganze Idee von Leibniz (s. den Briefwechsel) erhalten hat, ist sehr bedauerlich; auch hätte vor R. Mayer wohl Coriolis (Calcul de l'effet etc., Paris 1829, III) genannt werden müssen. — Das Prinzip der kleinsten Wirkung hat schon Heron ohne teleologische Betrachtungen. Das stabile und labile Gleichgewicht ist sehr ausführlich und gut von Archimedes in περὶ ὀχουμένων, also vor 212 v. Chr. behandelt und die Einführung des Metazentrums ist von Stevin, also vor 1626 (opera 1634, S. 348) geliefert, nicht erst von Bouquer 1740, wie S. 214 behauptet wird. — Weder Al Kazini noch Leonardo da Vinci haben zuerst eine gewisse Ahnung von der Kapillarität gehabt (S. 219), sondern Platon kennt die Kapillarität ganz gut und gibt ein Experiment an Symp. 175. — Daß bei der temperierten Stimmung der Entdecker nicht genannt wird (S. 224), ist bedauerlich, es war Mich. Stifel (Arith. int. 1544, fol. 78), der das Intervall $\sqrt{2}$ angibt lange vor dem sonst genannten Werkmeister 1691. Warum werden bei dem Schwingungsproblem (S. 224) die Namen Euler und Bernoulli nicht genannt, an diesen fundamentalen Arbeiten kann auch eine moderne Darstellung nicht vorübergehen. Die Längenkorrektion der offenen Pfeifen (S. 228) rührt von Wilh. Weber her. Die Darstellung der Thermometerentwicklung (S. 232) ist bis auf wenige Namen unzutreffend. Galilei hat überhaupt kein Thermometer erfunden, am allerwenigsten 1597, sondern das Philosche (150 v. Chr.) nach 1592 nachgemacht, das erste brauchbare Gasthermometer rührt von Amontons 1703 her, das erste Flüssigkeitsthermometer ist nach Libri 1611 in Rom von unbekanntem Anfertiger gezeigt und jedenfalls 1641 im Besitz von Ferdinand II in Florenz gewesen und dort von A. Kircher gesehen. Das Fahrenheitsche Thermometer ist eine Nachahmung des von Ole Römer etwa 1708 konstruierten (cf. Kristine Mayer, Archiv f. d. Geschichte der Natur. II, 1910). Schmelzpunkt und Siedepunkt als Konstante sind bei Dalencé eingeführt, von Amontons zuerst praktisch benutzt 1703. Die Kalibrierungsmethode rührt von Lambert (Pyrometrie 1779) her und ist in der modernen Anwendung von Rudberg 1837 gegeben. Das älteste Pyrometer stammt von Newton 1701. Von ihm ist auch die Erkaltungsmethode (S. 235) und nicht erst von Tob. Mayer. Diese Methode ist auch von F. Neumann angewandt, während die Mischungsmethode von Wilke 1772 erfunden ist. Die Eisschmelzungsmethode ist nicht von Hermann 1831 „ersonnen", sondern schon von Wilke und intensiv von Lavoisier und Laplace 1780 benutzt. Die Messung von c_p ist von Magnus mindestens ebensogut wie von Regnault durchgeführt. Auffallend ist, daß bei den Kompensationspendeln (S. 237) gerade das wichtigste von Harrison 1725 fehlt. Die Verdampfungswärme (S. 246) ist zuerst von J. Watt gemessen, der auch etwa 100 Jahre vor Regnault feststellte, daß sie bei steigender Temperatur abnimmt. Die Entdeckung der Kontaktelektrizität von Galvani ist 1789 nicht 1786 gemacht und Volta war 1792 noch Anhänger der Galvanischen Anschauung, erst 1794 fand er die Kontaktelektrizität. Die Theorie des Induktors stammt von Poggendorff 1855, der große Ruhmkorffsche Induktor ist 1860 (Pogg. Ann. 180, S. 327) veröffentlicht. Voltas Säule (245) ist in dem Brief vom 30. März 1800 zuerst veröffentlicht, nicht 1799, darin auch der Becherapparat; Cruikshank hat nichts mit der Erfindung zu tun.

Die Astasierung der Nadel beim Multiplikator (S. 248) ist zuerst von Ampère ausgeführt. Alles, was S. 250 Faraday zugeschoben wird, ist schon von Wilke gemacht, nur der Name rührt von Faraday her. Die W. Smith (S. 264) zugeschriebene Entdeckung stammt von May. Die S. 267 erwähnte Theorie W. Webers 1852 ist eine Weiterbildung der Ampèreschen Theorie der Molekularströme, die vom Verfasser gewählte Ausdrucksweise gibt ein ganz verkehrtes Bild der Entwicklung. Der „man", welcher das Keplersche Fernrohr zu einem terrestrischen ergänzte (S. 282) war Schyrl de Rheita 1645. Das erste Spiegelteleskop ist 1661 von J. Gregory erdacht und 1663 veröffentlicht. Wer Eulers Dioptrik gelesen hat, wird nicht zugeben, daß dabei die Methode des „Herumprobierens" (S. 283) angewandt sei. Das psychophysische Grundgesetz (S. 287) ist nicht von W. Weber, sondern von seinem Bruder Ernst Heinrich gefunden. Schon Heron (S. 285/6) hat den reflektierten Strahl in die Einfallsebene gelegt, und Kleomedes ebenso den gebrochenen Strahl. Die Theorie der Brennpunkte hat Apollonios 200 v. Chr. schon in Angriff genommen. Die Inferenz (S. 290) ist zuerst von Grimaldi † 1663 mit dem bekannten Satz: Licht und Licht gibt Finsternis (Arago) veröffentlicht 1665.

Wenn auch noch viele andere Irrtümer zu berichtigen wären, breche ich hier ab, da ich glaube hinlänglich begründet zu haben, daß in historischer Beziehung eine sorgfältige Umarbeitung notwendig ist. Auch viele Figuren sind, wie sie dastehen, teils unverständlich für jemand, der die Arbeiten nicht genau kennt, oder sie passen nicht zu dem Text, so Figur 69, 70, 89, 102, 107 usw. Nach obigen Angaben ist denn auch die Tabelle der Entdecker zu berichtigen und wohl durch manchen Namen zu ergänzen, der heute schmerzlich dort vermißt wird.

Edm. Hoppe, Göttingen.

G. N. Lewis u. M. Randall, Thermodynamics and the free Energy of Chemical Substances. XXIII u. 653 S. London u.

New York, Mc. Graw-Hill, Publ. Co., Ltd. 1923. Geb. 25 sh.

Das vorliegende Buch ist dazu bestimmt, Chemiker die Anwendung der Thermodynamik auf Probleme ihres Faches zu lehren, entspricht also dem Gegenstande nach dem thermodynamischen Teil der Lehrbücher über physikalische Chemie, ohne die dort auch behandelten kinetischen Probleme und die Fragen nach dem Aufbau der Materie zu erwähnen. Aber auch von dem thermodynamischen Teil der in Deutschland üblichen Lehrbücher unterscheidet sich das vorliegende Werk zum Teil erheblich, schon durch den etwas burschikosen Ton (wenigstens im Anfang), der einer Abschreckung der Nichtmathematiker durch allzu abstrakte Darstellung entgegenwirken soll, noch mehr aber durch den Inhalt. Der größte Teil des Werkes ist nämlich dem Verhalten wässeriger Lösungen gewidmet; natürlich werden diese in den üblichen Lehrbüchern ebenfalls behandelt, aber mit der wesentlichen Beschränkung auf die unendlich verdünnten Lösungen, und nur einzelne Extremfälle (ideale konzentrierte Lösung nach Nernst) pflegen noch gestreift zu werden.

Hier hingegen ist der mittlere Hauptteil des Buches dem Verhalten von Lösungen beliebiger Konzentration gewidmet, die verdünnte Lösung tritt immer nur als besonders einfacher Spezialfall auf. Die Methode, nach der gerechnet wird, ist die des thermodynamischen Potentials — hier, ebenso wie bei Eucken, zweckmäßigerweise freie Energie genannt —, nicht die des Kreisprozesses. An Stelle des Potentials werden auch andere davon abgeleitete Größen (Aktivität, „Entweichungstendenz", „Flüchtigkeit" usw.) benutzt. Zuerst werden ganz ausführlich Methoden entwickelt, um aus Präzisionsmessungen der Gefrierpunktserniedrigung und ähnlicher Größen die freie Energie (genauer die Abweichungen derselben vom Verhalten in verdünnten Lösungen) des Lösungsmittels zu berechnen. Aus dieser kann man dann nach der bekannten Gibbsschen Beziehung

$$x\frac{\partial \mu_1}{\partial x} + (1-x)\frac{\partial \mu_2}{\partial x} = 0$$

die freie Energie des gelösten Stoffes bestimmen. Für alle diese Zwecke wird genau angegeben, nach welchen (graphischen oder analytischen) Methoden die numerische Verwertung der Resultate am zweckmäßigsten erfolgt. Dann schließt sich die Behandlung der Elektrolyte an. Für die sogenannten starken Elektrolyte stehen auch die Verfasser auf dem Standpunkt voller Dissoziation, gehen aber nicht näher auf den Mechanismus ein, der die Abweichungen vom Gesetz der verdünnten Lösungen bewirkt (Milner, Bjerrum, Debye), sondern betonen im Gegenteil, daß die Ursache der Abweichungen für die Thermodynamik irrelevant und streng genommen aus ihr auch nicht eindeutig zu erschließen sei. Zur Charakterisierung führen sie einen „Aktivitätskoeffizienten" γ ein, der folgendermaßen definiert ist: Man denke sich den Elektrolyten vollständig dissoziiert und von den so erhaltenen Ionen nur den Bruchteil γ vorhanden; dieser Bruchteil soll sich nach den Gesetzen der verdünnten Lösungen verhalten und wird so bestimmt, daß er das gleiche thermodynamische Potential hat wie die Ionen der tatsächlich vorliegende Lösung. γ ersetzt also den alten „Dissoziationsgrad". Nun wird aus den vorliegenden Daten die Abhängigkeit dieses Aktivitätskoeffizienten von der Konzentration bestimmt, wobei sich herausstellt, daß hierbei die Salze sich in Gruppen teilen lassen, die hauptsächlich von der Wertigkeit, aber auch von dem Bau der Ionen abhängen. Um das Verhalten in gemischten Lösungen berechnen zu können, wird das „Prinzip der Ionenstärke" aufgestellt, nach welchem der Aktivitätskoeffizient für ein bestimmtes Ion in allen verdünnten Lösungen derselben „Ionenstärke" [halbe Summe der Produkte Konzentration × (Wertigkeit)^2] dieselbe ist. Das Verhalten der Gruppen und dieses Prinzip stimmt, soweit Ref. sieht, für verdünnte Lösungen mit den Theorien von Milner, Bjerrum, Debye und Hückel überein, wenn auch wohl für hochkonzentrierte Lösungen Abweichungen eintreten. Im Anschluß an diese Überlegung wird die Löslichkeitsbeeinflussung und das elektromotorische Verhalten behandelt. Die in dem Buch gegebenen Tabellen sind von großer Bedeutung für die thermodynamische Behandlung von Lösungen beliebiger Konzentration; doch sei bemerkt, daß so genaue Rechnung erst durch die zahlreichen angeführten Messungen mit gesteigerter Genauigkeit (meist in den letzten Jahren in Amerika ausgeführt) zweckmäßig wird (so werden EMK. auf 0,01 Millivolt gegeben!). Diesem Hauptteil des Buches geht eine Einleitung in die Grundlagen der Thermodynamik voraus, welche sich durch die scharfe Definition aller auftretenden Größen auszeichnet. Hervorzuheben ist auch hier die ausführliche Behandlung der spezifischen und Verdünnungswärmen von Lösungen aller Konzentrationen. Das letzte Drittel des Buches behandelt den dritten Hauptsatz und bringt dann eine systematische Darstellung der vollständig durchrechenbaren homogenen Gasgleichgewichte sowie von ausgewählten heterogenen Gleichgewichten. Hier findet man die Gebiete kurz behandelt, auf die in deutschen Büchern ein Hauptgewicht gelegt wird (Gasdissoziation), dagegen werden organische Lösungsgleichgewichte wie Esterverseifung gar nicht besprochen. Bei der Behandlung des Nernstschen Theorems stehen die Verfasser auf dem Standpunkt, daß es nur für reine Kristalle gilt, doch hätten in diesem Abschnitt die entscheidenden theoretischen Arbeiten von Stern, Schottky, Ehrenfest usw. wohl berücksichtigt werden sollen. Überhaupt behandeln die Autoren die prinzipiellen Probleme vom kinetischen Standpunkt gar nicht (mit Ausnahme eines kurzen Kapitels, das den Entropiebegriff durch Zurückführung auf die Wahrscheinlichkeit etwas faßlicher machen soll).

Die Entropiekonstante einatomiger Gase wird nach der Theorie der „rationalen letzten Einheiten" bestimmt, die hier zu praktisch demselben Wert führt wie die einwandfreie statistische Rechnung, für zweiatomige Gase werden Näherungsformeln als Ersatz für die theoretisch begründeten, aber noch nicht praktisch verwertbaren gegeben. Im Anhang findet sich unter anderem eine zweckmäßige Tabelle zur Umrechnung von Gleichgewichtskonstanten auf andere Temperatur.

Alles in allem liegt hier ein pädagogisch geschickt, dabei vollständig streng geschriebenes Buch von großer Eigenart vor, das nicht nur als Einführung für den Chemiker geeignet, sondern auch für alle mit Lösungen messend Arbeitenden unentbehrlich ist, das aber die üblichen Lehrbücher der physikalischen Chemie nicht überflüssig macht. Herzfeld.

M. Born, Der Aufbau der Materie. 3 Aufsätze über moderne Atomistik und Elektronentheorie. 2., verbesserte Auflage. Berlin, Julius Springer. 1922. 8°. VI u. 86 S. Mit 37 Abb.

Das vorliegende kleine Buch bildet sowohl für den Lernenden wie für den Fachmann eine schöne und anregende Lektüre. In knapper und doch leichtfaßlicher Form geschrieben, führt es den Leser schnell auf die Höhe der physikalischen Atomistik und ge-

stattet ihm nicht nur eine allgemeine Rundsicht, sondern auch tiefe Einblicke in die weitverzweigten Seitentäler, die noch vor kurzem dem Auge des Forschers verborgen waren.

Gleichsam als Einleitung dient der 1. Aufsatz: „Das Atom", der in äußerst anschaulicher Weise, und durch gute Abbildungen unterstützt, eine allgemeine Übersicht über den elektrischen Aufbau der Atome aus Kernen und Elektronen gibt und die Wege schildert, die zu der Rutherford-Bohrschen Atomtheorie führten. Nachdem so die begrifflichen Grundlagen eingeführt sind, ist der Weg zu feineren Problemen frei, die im 2. und 3. Aufsatz behandelt werden. Dort kommen Fragen zur Sprache, deren Beantwortung wir zum großen Teil Born selbst und seiner Schule verdanken. Es handelt sich dabei, kurz gesagt, um die Aufgabe, sämtliche Eigenschaften der Kristalle, ihre mechanischen, thermischen, elektrischen und optischen, allein aus der Tatsache ihrer Gitterstruktur abzuleiten, die durch Laues große Entdeckung sichergestellt ist. Diese Aufgabe ist, wie Born zuerst in seinem Buche „Dynamik der Kristallgitter" gezeigt hat, lösbar, wenn die Kräfte, die zwischen den einzelnen Partikeln des Kristallgitters wirken, bekannt sind. Diese Kräfte aber müssen wir uns, nach Born, als von rein elektrischer Natur denken; denn für andersgeartete Kräfte ist in dem aus Atomen aufgebauten Kristall kein Platz, da wir ja das einzelne Atom heute als ein rein elektrisches System ansehen. So entsteht das Problem, die Eigenschaften der Kristalle auf Grund theoretischer Berechnungen vorherzusagen, falls die Anordnung der elektrischen Elementarladungen, aus denen sich der Kristall aufbaut, gegeben ist. Beschränkt man sich auf die sogenannten Ionengitter, wie z. B. Steinsalz (*NaCl*), die aus entgegengesetzt geladenen Ionen (*Na*+ und *Cl*−) zusammengesetzt sind, so kommt man für die Bewältigung vieler Probleme schon mit der folgenden einfachen Annahme zum Ziel: die Kräfte, die zwischen den einzelnen Ionen wirken, äußern sich erstens in der Coulombschen Anziehung der entgegengesetzt geladenen Ionen und zweitens in einer entgegengerichteten Abstoßungskraft ihrer Elektronenhüllen, die eine vollständige Kontraktion des Kristalles, ein Zusammenstürzen der Ionen, verhindert und so eben zu einer Gleichgewichtsanordnung der Ionen, in gewissen Abständen voneinander, führt. Während das durch die Ionenanziehung erzeugte Kontraktionsbestreben des Kristalls sich durch eine von Madelung angegebene Methode streng auswerten läßt, ist man zur Berechnung der kompensierenden Abstoßungskraft vorläufig zu Näherungsannahmen gezwungen. In gewissem Umfange hat sich dabei die zuerst von Born eingeführte Annahme bewährt, daß die Abstoßungskraft zweier Ionen, im Abstande r voneinander, umgekehrt proportional r^n anzusetzen ist. Auf diese Weise läßt sich, wenn die Elektronenladung (e), die Gitterkonstante (δ) des Kristalls und der Exponent (n) des Abstoßungsgesetzes bekannt sind, z. B. der Absolutwert der Kompressibilität berechnen. Mit $n \backsim 9$ hat sich für die Salze des Alkali-Halogen-Typus (*NaCl*, *KCl* usw.) eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment ergeben.

Auf Grund derselben einfachen Hypothesen ist es Born auch gelungen, nur mit Hilfe von e, δ und n, die Bildungswärmen der Kristalle zu finden, d. h. diejenige Wärme, die 1 Mol eines Kristalles, bei der Bildung aus seinen Ionen, abgibt. Damit ist die Brücke zwischen Physik und Thermochemie geschlagen. Denn es ist nunmehr möglich, die thermochemischen Daten direkt aus den physikalischen Konstanten des Kristalls abzuleiten. Über die mannigfachen Anwendungen dieser fundamentalen Resultate gibt der dritte Vortrag des Bändchens einen lebendig-anschaulichen und instruktiven Überblick. Viele der hier berührten Probleme sind in den 2 Jahren, die seit Erscheinen der Broschüre verflossen sind, zum größten Teil von Born und seinen Schülern, eingehender behandelt worden und zu einem gewissen Abschluß gebracht. Der Fachmann, der eine gründliche Kenntnis der so erreichten Ziele anstrebt, findet eine ausführliche und zusammenfassende Darstellung dieses ganzen Gebietes in dem jüngst erschienenen Enzyklopädie-Artikel von Born über die Atomtheorie des festen Zustandes (Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften V, 25.) F. Reiche.

Max Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. 5. Auflage. 8°. IX u. 221 S. mit 6 Abbildungen. Leipzig, J. A. Barth. 1923. Geh. M. 7.—, geb. M. 9.—.

Die fünfte Auflage des klassischen Werkes weist gegenüber der vierten nur verhältnismäßig geringe Abänderungen auf. Abgesehen von kleineren Zusätzen (wie z. B. eine quantitative Angabe über die zur Beurteilung der mit der Lichtquantenvorstellung zusammenhängenden Fragen wichtige Interferenzfähigkeit des Lichtes) beziehen sich diese Änderungen hauptsächlich auf die zweite Fassung der Quantentheorie, auf deren ausführliche Erörterung jetzt verzichtet ist — nach Plancks eigner Angabe vornehmlich unter dem Eindruck der Stern-Gerlachschen Experimente. In diesem Sinne sind von dem dritten Kapitel des 4. Abschnittes der vorigen Auflage, welches der zweiten Fassung der Quantentheorie gewidmet war, nur einige Bemerkungen über die noch ungelösten grundsätzlichen Schwierigkeiten der ganzen Theorie stehen geblieben. Für die künftige Entwirrung dieser Schwierigkeiten scheint nach Planck auch der Hinweis Oseens auf solche Lösungen der Maxwellschen Gleichungen, welche eine angenäherte Nadelstrahlung darstellen, nicht ohne Bedeutung zu sein.
P. Jordan.

Berichtigung.

In dieser Zeitschrift, XXV. Jahrgang, Heft 1. Seite 2, Zeile 13 und 19, muß statt a der obere Index a (Jahre) stehen. Dr. Hans Kienle.

Zu der Arbeit: „Zur Theorie des Elektronenstromes bei der Stoßionisation" von Leonhard Heis, diese Zeitschr. **25**, 25—41, 1924, ist am Schlusse der Arbeit nach der letzten Zeile hinzuzufügen: Zürich, Anfang Mai 1923.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Göttingen (aus Hamburg umhabilitiert) Dr. A. Ostrowski für Mathematik; erhielt einen Lehrauftrag für neuere Funktionentheorie; an der Universität Gießen Dr. H. Stintzing für Physikalische Chemie und physikalisch-chemische Technik.

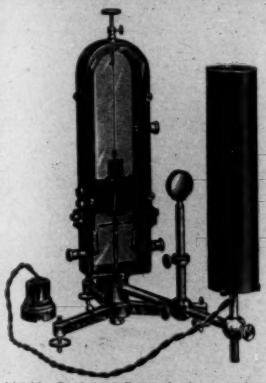
Ernannt: Der a. o. Professor an der Universität Leipzig Dr. Hans Stobbe zum ord. Honorarprofessor der organischen Chemie ebenda, Dr. A. Iljic Glazunow zum a. o. Professor der physikalischen Chemie an der Berghochschule Příbram.

In den Ruhestand: Der Direktor der graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien Regierungsrat Professor Eduard Valenta (unter Verleihung des Titels Hofrat).

Gestorben: Der frühere ord. Professor der Geologie an der montanistischen Hochschule Leoben und Mitherausgeber des großen Erdölwerkes Hofrat Dr. Hans Höfer Edler von Heimhalt, der Lehrer für Physik am Gymnasium Freiburg i. B. Professor Dr. Karl Fehrle.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Max Kohl A.G. Chemnitz



61392. Drehspul-Spiegelgalvanometer.

Physikalische Apparate

Funken-Induktoren

Ölluftpumpen

Experimentier-Schalttafeln

Projektions-Apparate

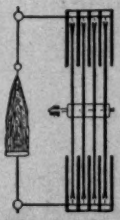
Laboratorienmöbel

in gediegener Ausführung.

Weltausstellung Brüssel: 4 Grosse Preise; Turin: 2 Grosse Preise; Dresden: Grosser Preis.

Prismen, Linsen, Platten
aus
Kalkspat, Flußspat, Quarz, Steinsalz, Glas.
Gyps- und Glimmerpräparate.
Preisliste gratis.
R. Halle Nachfolger, Optisches Institut.
Berlin-Steglitz.

D.R.P. **Wommelsdorfsche** *Neu!*
Kondensatormaschinen



Neue Type. Leistung wie 10–30 Influenzmaschinen gleicher Größe. Betriebssicher. Idealer Laboratoriumsgenerator für Gleichstrom v. 100–250 000 Volt, Röntgen, Braunsche Röhre, Hochfrequenz.

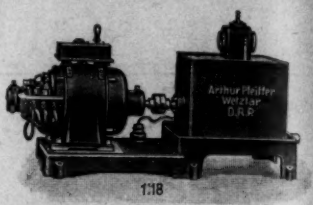
Influenzmaschinen

Wommelsdorfscher Elektrophor und Verstärkungsflasche (variabel).

Berliner Elektros-Ges. m. b. H.
Berlin-Schöneberg, Mühlenstr. 10

G. E. Stechert & Co. in Leipzig, Hospitalstr. 10
kaufen stets gegen Bezahlung in **Dollars**
Wissenschaftliche Zeitschriften in vollständigen Reihen
z. B.
Annalen der Physik — Annalen der Chemie — Mathematische Annalen — Journal für praktische Chemie — Monatshefte für Chemie — Physikalische Zeitschrift — Zeitschrift für physikalische Chemie — Meteorologische Zeitschrift — Zeitschrift für Mathematik usw.
Angebote mit Preisangabe erbeten.

Pfeiffer's



1:18

Rotierende Öl-Luftpumpe D.R.P.

Quecksilber-Dampfstrahlpumpe
ganz aus Stahl D. R. P. angem.

1:20

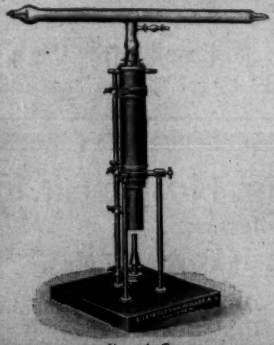
15 Liter bis zum Aussetzen jeder Entladung in 10 Sek. vom Vorvakuum ab.
Listen von Abt. H anfordern.

Vgl. Techn. Physik, 1922, Heft 12. Phys. Ztschr. 1922, pag. 463.

Hochvakuum-Pumpen, Vakua bis $^1/_{1\,000\,000}$ mm Hg.
Saugleistung bis 50 cbm per Stunde
Photometer aller Systeme
Öl-Prüfapparate, Schnellviskosimeter usw.
Funken-Induktoren bis 1000 mm Funkenlänge
Doppel-Pendelgleichrichter
Oscillographen

Arthur Pfeiffer
Wetzlar 8
Telegr. Vakupfeif. — Tel. 85 u. 86.

Neue Hochvakuum-Diffusions-Pumpe aus Metall
nach Prof. Gaede
D.R.P. und Auslandspatente angemeldet


$^1/_{10}$ nat. Gr.

Saugleistung: 15 Liter per Sek.
Vorvakuum: 20 mm
„Vergl. Zeitschrift für Technische Physik, Jahrg. 1923, Nr. 10"

Alleinige Hersteller

E. Leybold's Nachfolger A.-G.
Köln a/Rhein, Brüderstr. 7

Sonderliste auf Wunsch

Für den Anzeigenteil verantwortlich S. Hirzel in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.